

**ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

В. Г. Кириченко

Н. А. Азаренков



**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**

Харьков – 2012

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

В. Г. Кириченко

Н. А. Азаренков

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**

*Учебное пособие для студентов старших курсов физических и физико-технических
специальностей, аспирантов и научных работников*

Харьков – 2012

УДК 669.295:539.143.6

ББК 22.383

К-21

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 2 от 25 февраля 2011 г.)*

Рецензенты: С. Д. Лавриненко. Доктор физико-математических наук—ННЦ «ХФТИ»

В. И. Ткаченко. Доктор физико-математических наук—ННЦ «ХФТИ»

К-21 Кириченко В. Г., Азаренков Н. А. Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония.- Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. - 405с.—209 ил.
ISBN 978-966-623-493-6

В пособии изложены основы нового раздела физического металловедения циркония — ядерно-физического металловедения сплавов циркония. В качестве ядерно-физического метода исследования сверхтонких взаимодействий применяли ядерный гамма–резонанс (эффект Мессбауэра). Приведены результаты ядерно-физического исследования сплавов циркония, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, моделированию трансмутационных превращений, облучению и коррозии. Обсуждаются перспективы модифицирования поверхности твердых тел и структурно-фазовых превращений в сплавах циркония.

Для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников.

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2012

© В. Г. Кириченко, Н. А. Азаренков, 2012

© Дончик И. Н., макет обложки, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ ...	13
§ 1.1. Структура и свойства циркония.....	15
§ 1.2. Полиморфные превращения и модель трансформации регулярных структур	32
§ 1.3. Аллотропические модификации циркония	60
§ 1.4. Влияние легирования на свойства Zr	73
§ 1.5. Влияние коррозии и облучения на свойства сплавов Zr	88
§ 1.6. Состояние и перспективы развития мирового рынка циркония	103
<i>Литература</i>	115

ВВЕДЕНИЕ

Мир - рвался в опытах Кюри

Атомной лопнувшей бомбой.

Андрей Белый, 1921

XXI век, по всей видимости, будет веком ядерной энергетики, основой которой стали достижения квантовой и ядерной физики, материаловедения и металлургии [1-3]. Безопасная ядерная энергетика, безусловно, возможна, и атомные электростанции (АЭС) уже сейчас во многих отношениях экологически безопаснее, чем электростанции на органическом топливе, даже невзирая на трагедию Чернобыля. Развитие энергетики Украины невозможно без использования ядерной энергии. АЭС в Украине генерируют около 50% электроэнергии и по «Энергетической стратегии» Украины [4] должны поддерживать этот уровень до 2030 г. Согласно «Энергетической стратегии», до 2030 года необходимо ввести в действие около 20 новых энергоблоков, при этом считается целесообразным продолжение строительства в Украине легководяных реакторов под давлением [3]. Существует потенциальная возможность продления срока эксплуатации действующих блоков. Для этого необходимо модернизировать АЭС.

Ядерная энергетика включает добычу и обогащение ядерного топлива, производство конструкционных материалов и тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) для активной зоны ядерных реакторов, выгорание топлива в активной зоне ядерных реакторов и производство электроэнергии, переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), регенерацию, удаление и захоронение радиоактивных отходов (РАО). Эта многоотраслевая цепочка составляет замкнутый ядерный топливный цикл (ЯТЦ). Экономическая и техническая целесообразность развития ядерной энергетики основана на эффективности

ЯТЦ [4]. Проблема создание замкнутого ЯТЦ в Украине является предметом дискуссий, хотя многие компоненты цикла уже созданы, и поэтому необходимо проведение интенсивных фундаментальных и прикладных исследований в этой области.

Экономическая и техническая целесообразность развития ядерной энергетики основана как на ценовых параметрах производимой атомными электростанциями электроэнергии, так и на эффективности функционирования созданного в развитых странах мира полного или неполного ЯТЦ. Необходимо также реализовать возможность создания ядерных реакторов с физическим регулированием процессов энерговыделения [5].

Среди приоритетных направлений развития науки и ядерных технологий необходимо выделить комплекс следующих проблем:

- разработка технологий делящихся и радиоактивных материалов;
- разработка радиационных технологий;
- разработка технологий переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами;
- разработка поглощающих элементов.

Это позволит в обозримом будущем осуществить следующее:

- создать реакторы повышенной безопасности с увеличением ресурса работы активных зон в 1,5-2 раза;
- осуществить замкнутый топливный цикл ядерной энергетики;
- повысить безопасность реакторов атомных электростанций;
- достигнуть повышения глубины выгорания топлива в энергетических реакторах,
- создать новые материалы с быстрым спадом наведенной активности и материалы, обладающие повышенной радиационной стойкостью, для увеличения срока службы (до 60 лет) и обеспечения экологической безопасности конструкций ядерных энергетических установок,

- обеспечить экологически безопасные и эффективные способы переработки облученного ядерного топлива с извлечением из него ценных элементов техногенного происхождения,

- обеспечить безопасное захоронение радиоактивных отходов без нарушения природного радиационного баланса.

Проблемы и перспективы материаловедения в области ядерной энергетики обобщить трудно. Предмет обсуждения в целом должен рассматриваться с различных позиций. Вопросы материаловедения и технических разработок в ядерной энергетике, разработка материалов органично входит в опытно-конструкторские исследования систем, производящих энергию, и процессов, связанных с переработкой облученного топлива. Выявившиеся к настоящему времени цели, тенденции, достижения и трудности имеют свою предысторию. При использовании новых материалов обнаруживаются новые факторы. Со своей стороны исследование новых явлений создаст потребность в новых материалах. Совокупность таких взаимосвязей является движущим стимулом технического прогресса в ядерной энергетике.

Строение и свойства макроскопического материала определяется иерархией его структуры и разными уровнями организации при переходе от атомного масштаба к наноскопическому масштабу, далее – к микроскопическому и макроскопическому масштабу. Схема, приведенная на рис.1, иллюстрирует программы по поиску принципиально новых материалов и технологий, проведению фундаментальных исследований, позволяющих разрабатывать и конструировать реакторные материалы, начиная с физического и компьютерного моделирования на атомарном уровне. Такой подход плодотворен и при разработке наноструктурных материалов в ядерной энергетике [6, 7]. Задачей такого нового подхода является многомасштабное (multyscale) описание материала снизу – вверх («bottom – up»). На смену старой технологии получения различных материалов и устройств, которую

называют технологией «сверху – вниз» («top – down strategy»), пришла технология «снизу – вверх» («bottom – up strategy»).

В технологии «сверху – вниз» из макроскопических материалов различными методами получают другие макроскопические или микроскопические материалы и устройства, применяя дробление, растворение, обработку поверхности электронным или лазерным излучением и т. п.

В новой технологии «снизу – вверх» любой материал или устройство, уже существующее в природе или создаваемое впервые, принципиально можно создать, начиная с отдельных атомов.

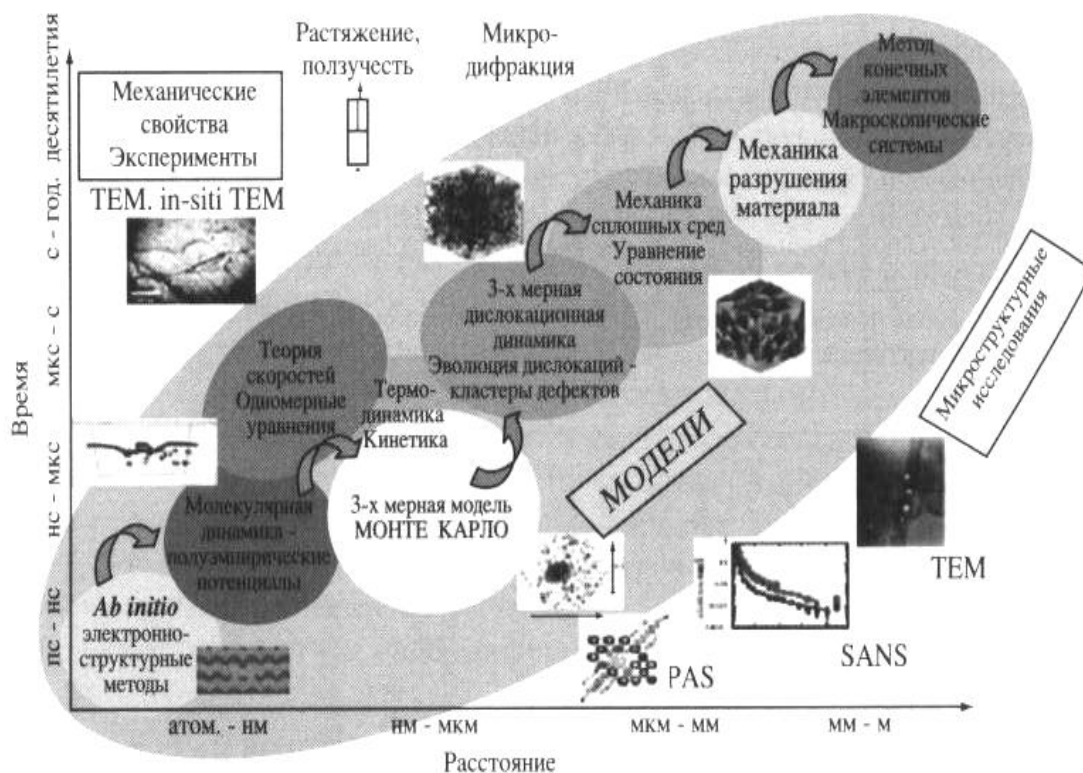


Рис. 1. Схема организации исследований и мультимасштабного физического моделирования реакторных материалов [8]

Компьютерное моделирование в сфере нанотехнологий приобретает особое значение. При формировании наномолекул, наноструктур компьютерное моделирование помогает определить стратегию поиска объектов

с желаемыми свойствами и позволяет не только давать количественные оценки свойств структур и материалов, но и предсказывать новые свойства, пока недоступные эксперименту. На основе этого в настоящее время интенсивно развивается новое научное направления «Мультимасштабное моделирование материалов и процессов» (например, [9; 10]).

Особое место в ядерной энергетике и ядерной промышленности занимает проблема создания и модернизации конструкционных материалов для активной зоны ядерных реакторов [11]. К конструкционным материалам активной зоны ядерных реакторов принадлежат, прежде всего, циркониевые сплавы. Циркониевые сплавы с различными легирующими добавками обладают высокими механическими и прочностными характеристиками, высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в воде высоких параметров в условиях интенсивного нейтронного облучения. Использование сплавов на основе циркония будет продолжаться и в новых типах реакторов при повышенных температурах эксплуатации тепловыделяющих элементов с целью увеличения степени выгорания ядерного топлива. Кроме того, необходимо увеличение длительности эксплуатации циркониевых оболочек в маневренных условиях реакторной кампании.

Практическая важность циркония и его сплавов в ядерных технологиях и реакторостроении вызвала значительное число фундаментальных и прикладных исследований сплавов циркония, что привело к уникальному многообразию литературных данных по структуре, фазовым превращениям, облучению и коррозии сплавов. В классических трудах Б. Ластмана, Д. Дугласа, Ф. Керца Г. Д. Миллера, А. С. Займовского [12-16] обобщены многие экспериментальные данные и изложены основы физического металловедения циркония и его сплавов (*Physical Metallurgy of Zirconium*). Традиционно в физическом металловедении циркония и его сплавов рассматривается и освещается широкий круг вопросов и проблем, не потерявших своей актуальности и до сего дня: кристаллическая структура и теория легирования, физические и

механические свойства, деформация и текстуры, фазовое равновесие и фазовые превращения, рекристаллизация и диффузия, действие облучения, коррозия и окисление [17-21].

Среди реализованных задач и достижений в области циркониевой металлургии и металловедения циркония можно выделить создание технологий производства прецизионных реакторных и конструкционных материалов на основе циркония для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) действующих и разрабатываемых реакторов атомных электростанций, что позволяет увеличить срок службы и повысить безопасность атомных электростанций.

Открытие и развитие новых экспериментальных методов исследования сверхтонких взаимодействий (СТВ) в твердых телах, таких как эффект Мессбауэра, ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, метод возмущенных угловых корреляций, способствовало формированию современного научного направления – ядерно-физические методы регистрации и исследования СТВ в твердых телах, в частности, в металлах и сплавах.

Создание перспективных циркониевых сплавов основано на поиске оптимальных комбинаций и концентраций добавок элементов для комплексного легирования циркония, а также разработке оптимизирующих физико-механические свойства сплавов режимов термомеханической обработки. При этом возникает проблема исследования кинетики и последовательности фазовых превращений интерметаллических фаз в циркониевых сплавах. Один из самых эффективных ядерно-физических методов микроскопического анализа локального окружения атомов - исследование сверхтонких взаимодействий на ядрах атомов-зондов в матрицах металлических и неметаллических материалов ядерной энергетики. Наиболее информативным и эффективным методом исследования сверхтонких

взаимодействий в твердых телах является эффект Мессбауэра, или ядерный гамма-резонанс. Метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} обладает высокой чувствительностью и высоким энергетическим разрешением и эффективно применяется в геометриях пропускания и рассеяния для информативного и локального исследования электронных и магнитных свойств, динамики решетки, фазовых превращений и фазового состава в железо- и оловосодержащих материалах, как в объеме, так и в приповерхностных слоях глубиной до 0,1 мкм. Этот комплекс проблем, обусловленный применением ядерно-физических методов для регистрации сверхтонких взаимодействий (СТВ) в твердых телах, составляет предмет ядерно-физического металловедения сплавов [22].

В связи с этим, актуальна проблема развития ядерно-физического металловедения сплавов циркония, задачами которого, в частности, является получение, описание и трактовка результатов экспериментальных ядерных гамма-резонансных исследований структурно-фазовых превращений в сплавах циркония с добавками железа, ниобия и других легирующих добавок, эффективно модифицирующих микроструктуру сплавов.

Применение ядерно-физических методов исследования сплавов циркония путем регистрации СТВ на ядрах-зондах, введенных в матрицу сплавов, позволило выявить новые аспекты и особенности металловедческих исследований в сплавах. Результаты этих исследований привели к существенному расширению мультидиапазона исследований и многомасштабного моделирования (включая макро-, микро-, - мезо-, и наноструктуры) металлов и сплавов. Это повысило информативность и точность анализа структурно-фазовых превращений, моделирования и формирования многомасштабных структур в сплавах, и позволило для сплавов циркония, как и для ряда других сплавов переходных металлов, сформулировать и сформировать новый раздел в физическом металловедении циркония – ядерно-физическое металловедение циркония и его сплавов (*Nuclear-Physical Metallurgy of Zirconium Alloys*) [22-24]. Представляемое

интересу читателей издание основано на работах авторов и их коллег, включая студентов и аспирантов. С искренней благодарностью назовем их: А. И. Великодный, В. В. Игрушин, О.В. Коваленко, А. И. Кирдин, Е. С. Мельникова, В. Н. Леонов и многие другие.

ГЛАВА 1.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ

*Везде, где атомные реакторы
создают нечто-еще-не-бывалое.*

Ален Гинзберг

Особое место в ядерной энергетике и ядерной промышленности занимает проблема создания и модернизации конструкционных материалов для активной зоны ядерных реакторов, оборудования атомных электростанций и центров переработки и захоронения РАО.

К конструкционным материалам активной зоны ядерных реакторов относятся циркониевые сплавы и коррозионностойкие аустенитные и ферритные стали. Создание новых и модернизация существующих конструкционных материалов требует выполнения комплекса фундаментальных и прикладных научно-технических работ в области реакторного материаловедения, физики радиационных явлений, физики твердого тела и физического материаловедения, в частности исследований структурно-фазовых превращений в твердых телах. Кроме упомянутых выше циркониевых сплавов и коррозионностойких сталей аустенитного и ферритного класса, к перспективным конструкционным и технологическим материалам ядерной энергетике относится довольно большой набор материалов различной природы - металлы, сплавы, полупроводники, керамики, неорганические соединения.

Перспективность разработки новых сплавов на основе циркония основана на широком их использовании в ядерной энергетике в качестве компонент топливных элементов водородной энергетике. Проблемы радиационной и водородной стойкости циркониевых сплавов решаются на основе определения

физических механизмов структурно-фазовых превращений, ответственных за процессы, протекающие в сплавах при термическом воздействии, механических нагрузках, радиационном воздействии и взаимодействии с газами. Большинство химических элементов, используемых для легирования циркония, обладает малой растворимостью в α -Zr, что приводит к образованию в металлической матрице сплавов включений интерметаллических фаз размером 10–100 нм. В результате формируется микроструктура сплавов с мелкодисперсным выделением твердых нанокристаллических частиц (со структурой, близкой к массивному материалу интерметаллидов) в металлической матрице.

Влияние интерметаллических включений на эти процессы в циркониевых сплавах изучено недостаточно. Стабильность выделений вторых фаз во многом определяет сопротивление радиационному распуханию в сплавах благодаря увеличению мощности стоков точечных дефектов и их рекомбинации в границах «матрица–выделение». Это утверждение, основанное на результатах многочисленных исследований, в определенной мере концептуально описывает ситуацию и в случае сложнолегированных сплавов на основе циркония с широким спектром границ "матрица - включение" разной степени когерентности.

Актуальной до настоящего времени остается задача повышения рабочих температур циркониевых оболочек ТВЭЛов на 150–200 градусов и создания новых сплавов на основе циркония. Этот вопрос тесно связан с проблемой стабильности микроструктуры сплавов и структуры интерметаллидов в сплавах циркония. Кратко рассмотрим основные структурные и физические свойства циркония и некоторых его сплавов.

§ 1.1. Структура и свойства циркония

Мало в нем было линейного.

Осип Мандельштам

В 1789 году немецкий химик, член Берлинской академии наук, Мартин Генрих Клапрот, анализируя одну из разновидностей минерала циркона, обнаружил новый элемент, который он назвал цирконием (Zirconium). Благодаря красивой окраске - золотистой, оранжевой, розовой – циркон еще в эпоху Александра Македонского считался драгоценным камнем. Название минерала происходит, по-видимому, от арабского слова «царгун» – золотистый.

В свободном виде цирконий впервые был выделен в 1824 году шведским химиком Иенсом Берцелиусом. Только в начале 20-го века удалось получить свободный от примесей цирконий и тщательно исследовать свойства этого металла. Свойства циркония приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Физические свойства циркония

Атомная масса М	91,224±0,02
Конфигурация внешней электронной оболочки атома	4d ² 5s ²
Атомный радиус	1,58Å
Плотность, ρ, α-Zr β-Zr	6,49 кг/дм ³ (253K) 6,51 кг/дм ³ (273K). 6,36 кг/дм ³ (1136 K)
Энергия связи E	6,316 эВ/атом
Теплота превращения α-β	2,98±0,25 кДж/моль
Теплота плавления T	19,3 кДж/моль
Теплота сублимации	523 кДж/моль
Удельная теплоемкость θ	291К
Электроотрицательность	1,5
Температура аллотропического превращения T _{α-β}	1135К

Кристаллическая решетка α -Zr	ГПУ
β -Zr	ОЦК
Температура плавления T	2125K
Температура кипения T	4650K
Параметры решетки	$a=3,2317\text{\AA}$, $c=5,1476\text{\AA}$ (302K)
β -Zr	$a=3,62\text{\AA}$ (1140K)
Отношение параметров решетки α -Zr, c/a	1,5928
При давлении $p > 6,08\text{ГПа}$ образуется ω -фаза с гексагональной структурой $a=5,036\text{\AA}$, $c=3,109\text{\AA}$	
Температурный коэффициент линейного расширения	$7,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ вдоль оси \underline{b} $4,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \perp$ оси \underline{b} (300K)
Коэффициент теплопроводности	20,93Вт/(мК) (253-323K)
Адиабатический коэффициент упругой жесткости монокристалла при 298K	$C_{11}=143,68, C_{12}=73,04, C_{13}=65,88,$ $C_{33}=165,17, C_{44}=32,14, \text{ГПа}$
Модуль всестороннего сжатия	35,31-127,14 ГПа
Модуль Юнга	94,06-97,1 ГПа (298K)
Модуль сдвига	34,34 -36,13 ГПа (298K)
Коэффициент Пуассона	0,3317-0,38 ГПа
Предел прочности при растяжении	0,245-0,265 ГПа (отн.удлин. 20-25%)
Предел текучести	0,074-0,090 ГПа
Температура рекристаллизации T	435K
Поверхностное натяжение при T плавления	1,48 Дж/м ²
Коэффициент самодиффузии при T плавления	$3,4 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$
Диаметр поперечного сечения поглощения тепловых нейтронов с $E < 0,1 \text{ МэВ}$	0,185 барн.
Модуль всестороннего сжатия электронного газа	23,1 ГПа при 4K
Коэффициент электронной теплопроводности	2,772-2,798 мДж/мольК ²
Удельное электрическое сопротивление α -Zr	415 нОм·м (298)
β -Zr	1427 нОм·м при 1427K
Температурный коэффициент электрического	$0,004 \text{ K}^{-1}$ (273-373K)

сопротивления	
Постоянная Холла	$+2,27 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{Кл}$ при 300К
Коэффициент термо-ЭДС	2мкВ/К при 300К
Работа выхода электронов из поликристалла $\beta\text{-Zr}$	4,0эВ
Температура $T_{\text{крит.}}$ перехода в сверхпроводящее состояние	0,61($\pm 0,5$)К
Критическое значение магнитного поля разрушения сверхпроводящего состояния $H_{\text{крит.}}$	47Э
Парамагнитная молярная восприимчивость	$+129 \cdot 10^{-6}$ ед. СГС
Ядерный магнитный момент S_{Zr}	1.298 ед. ядерного магнетона

Цирконий – химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 40, атомная масса 91,22. Цирконий (Zr) – серебристо-белый металл с характерным золотистым блеском (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Макрофотография слитка йодидного циркония.

Цирконий – единственный металл с высокой температурой плавления ($T_{пл}=2025\text{ K}$), у которого сечение поглощения тепловых нейтронов значительно меньше 1 барн ($\sigma = 0,185\text{ барн}$). Эта особенность в сочетании с хорошей совместимостью с ядерным горючим, сравнительно высокими технологическими свойствами (деформируемостью и свариваемостью) сделало цирконий основным материалом для ядерных реакторов на тепловых нейтронах, работающих при невысоком обогащении горючего и допускающих значительную степень выгорания [25]. Циркониевые сплавы применяются для изготовления оболочек ТВЭЛов и других деталей активной зоны реакторов. В реакторах канального типа применение циркония существенно снижает поглощение нейтронов по сравнению с каналами, изготовленными из нержавеющей сталей [26]. По сечению поглощения тепловых нейтронов цирконий уступает лишь таким металлам, как магний и бериллий. Основной вклад в σ вносит изотоп с массовым числом 91, содержащийся в природном цирконии в количестве 11,23% ($\sigma=1,58\text{ барн}$).

Известно пять природных изотопов циркония: ^{90}Zr (51,46%), ^{91}Zr (11,23%), ^{92}Zr (17,11%), ^{94}Zr (17,4%), ^{96}Zr (2,8%). Из искусственных радиоактивных изотопов важнейший ^{95}Zr ($T_{1/2}=65\text{ сут.}$), который используется в качестве изотопного индикатора. Внешняя электронная конфигурация атома Zr – $4s^2p^6d^25s^2$. Проявляет степени окисления +4 (валентность IV), +3, +2 и +1 (валентности III, II и I; кластеры малоустойчивы). Радиус атома Zr – 0,160 нм, в различных узлах радиус иона Zr^{4+} 0,073 нм (координационное число 4), 0,086 нм (координационное число 6) и 0,098 нм (координационное число 8). Энергии последовательной ионизации атома циркония – 6,837, 13,13, 22,98, 34,32 и 82,3 эВ. Электроотрицательность по Полингу 1,4. Цирконий существует в двух модификациях. Ниже 1136 К устойчива гексагональная α -модификация с параметрами элементарной ячейки $a=0,3231\text{ нм}$, $c=0,5146\text{ нм}$ (рис. 1.2) [27, 28]. Пространственная группа $P6_3/mmc$ ($D_{6h}4$). Правила кристаллофизической установки для гексагональной сингонии – ось X_1 – $[2110]$; ось X_2 – $[0110]$. В

пространственной группе $\alpha\text{-Zr}$ ($P6_3/mmc$) простой оси симметрии нет, есть винтовая ось симметрии 6_3 (повторение объекта в кристалле происходит путем поворота на угол 60° вокруг оси при одновременном перемещении (трансляции) в направлении, параллельном этой оси, что дает винтовую ось симметрии 6_3). Наряду с винтовой осью симметрии в дополнение к двум плоскостям зеркального отражения (m) есть плоскость скользящего отражения (c). Пространственная группа $P6_3/mmc$ представляет гексагональную примитивную решетку, которая образуется из $P6/mmm$ при замене поворотной оси шестого порядка винтовой осью 6_3 , а одной из зеркальных плоскостей - плоскостью скользящего отражения c .

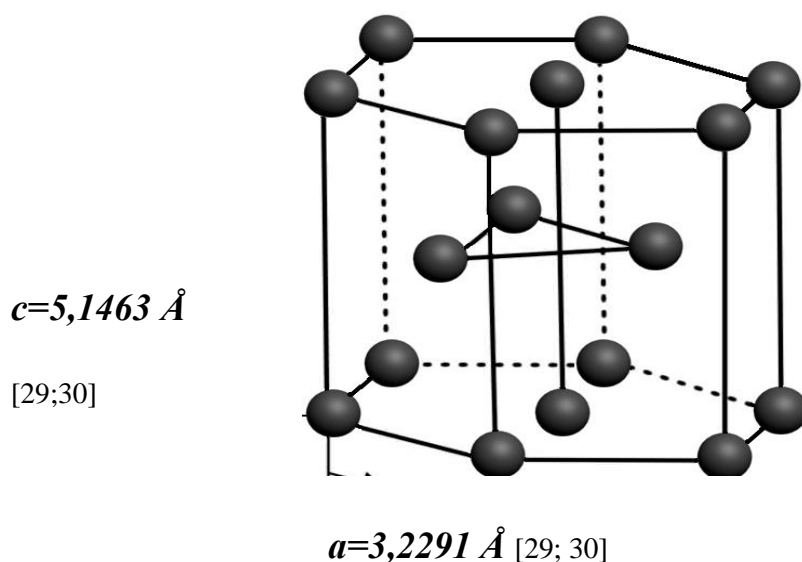
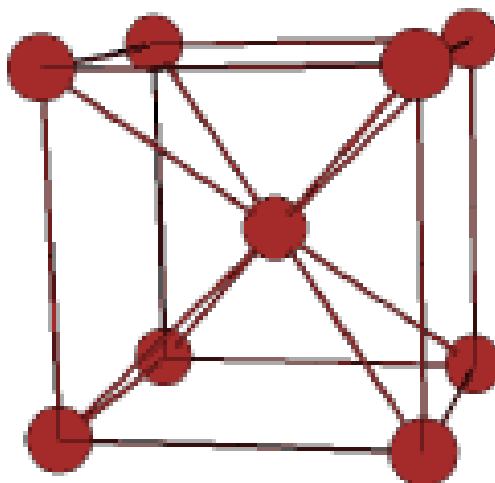


Рис. 1.2. Элементарная ячейка альфа-фазы циркония

Таким образом, низкотемпературная модификация циркония $\alpha\text{-Zr}$ описывается точечной группой (классом) – $P6/mmm$. Плотность α -циркония при 293 К – $6,5 \text{ г/см}^3$, рентгеновская плотность – $6,531 \text{ г/см}^3$. Выше 1136 К устойчива кубическая объемно-центрированная β -модификация циркония с параметром решетки $a=0,361 \text{ нм}$ (рис. 1.3).



$$a=3,609 \text{ \AA}$$

Рис. 1.3. Объемно-центрированная кубическая β -модификация циркония

Цирконий при температуре от комнатной и до температуры $\alpha \rightarrow \beta$ превращения $T = (1135 \pm 3) \text{ K}$ имеет гексагональную плотноупакованную структуру; от 1135 K и вплоть до температуры плавления (2025 K) - объемно-центрированную кубическую структуру (рис.1.3). Пространственная группа высокотемпературной модификации циркония β -фазы ($Im\bar{3}m$). Правила кристаллографической установки для кубической сингонии – ось $X_1 \parallel [100]$; ось $X_2 \parallel [010]$; ось $X_3 \parallel [001]$.

Для металлов подгруппы IVB значения $c/a < 1,633$ (Ti $c/a=1,588$, Zr $c/a=1,593$ и Hf $c/a=1,581$)[3]. Отношение c/a в ГПУ упаковке всегда отклоняется от идеального, равного 1,633 (рис.1.4). Физической причиной образования гексагональных плотноупакованных упаковок и отклонения значений c/a от идеального является деформация сферических валентных s -орбиталей (внешних s -оболочек) за счет небольшого сжатия (на 0,7-4%) вдоль оси c у большинства ГПУ-металлов или растяжения на 13,5-15,6 % у Zn и Cd ($c/a > 1,633$).

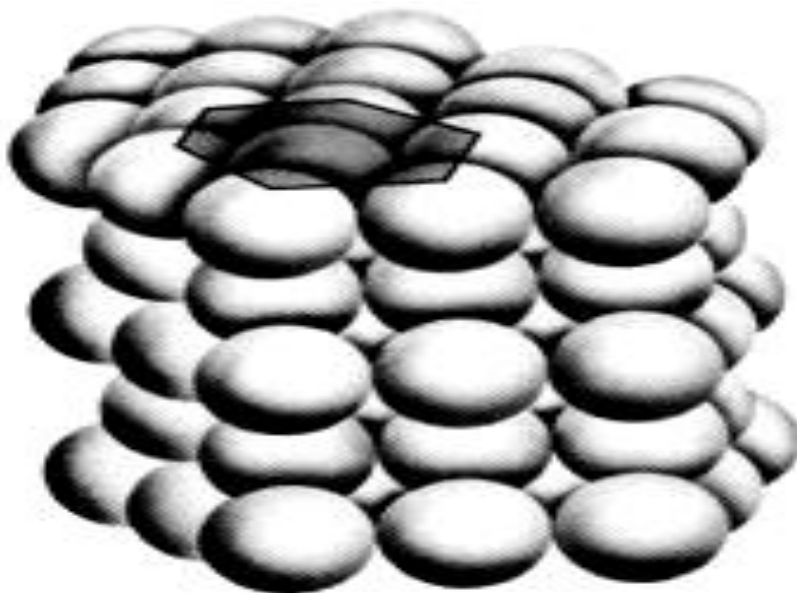


Рис. 1.4. Гексагональная плотная упаковка сфероидов для металлов со значениями $c/a < 1,633$

Сплюснутые вдоль оси c s -оболочки слабее перекрываются в шести направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, лежащих в плотноупакованных плоскостях (0001) , и сильнее перекрываются в шести направлениях (1120) . Этому отвечает 6 более длинных и слабых связей каждого атома с соседями в базисной плоскости и 6 чуть более коротких и сильных связей атома с шестью соседями в соседней верхней и нижней плоскостях. Деформация сферических s -орбиталей обусловлена такими физическими причинами:

- возбуждением и повышением энергии s -электронов, например, вследствие повышения температуры;

- возбуждением и увеличением длины пары орбиталей основной p^6 - или d^6 -оболочки, что приводит к растяжению s -оболочки изнутри вдоль оси c , или двух пар орбиталей $p^6(d^6)$ -оболочки. Это эквивалентно сжатию сферической s -оболочки вдоль оси c (случай циркония, для которого $c/a < 1,633$). В последнем случае должна возрасти s -электронная плотность в области расположения ядра атома циркония, что приводит к уменьшению изомерного сдвига на ядрах

Fe^{57} (при замещении атомами железа атомов циркония) по сравнению с ОЦК решеткой $\alpha\text{-Fe}$ [31];

- деформацией внешней сферической s -оболочки, расположенными внутри нее валентными d -орбиталями, перекрытие которых ведет к образованию смешанных гибридных $s-d$ металлических связей. Это должно приводить к уменьшению экранирования s -электронной плотности d -электронами, последующему увеличению s -электронной плотности в области расположения ядра атома циркония, что также должно приводить к уменьшению изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} .

При повышении температуры отношение c/a для всех переходных металлов растет и приближается к идеальному значению. С возрастанием атомного номера z растет сплюснутость сфероидов. Это должно приводить к повышению s -электронной плотности в области расположения ядра атома.

Основные направления и плоскости в $\alpha\text{-Zr}$ показаны на рис. 1.5 и 1.6. В табл. 1.2 приведены геометрические характеристики $\alpha\text{-Zr}$. Видно, что в $\alpha\text{-Zr}$ относительная плотность упаковки атомов [32] снижается в такой последовательности:

- призматические плоскости $\{10\bar{1}0\}$,
- базисные плоскости $\{0001\}$,
- пирамидальные плоскости $\{10\bar{1}1\}$.

В ГПУ - металлах существует две группы атомов, входящих в первую координационную сферу (табл. 1.2) [27].

В $\alpha\text{-Zr}$ шесть атомов находятся на расстоянии 0,3166 нм и шесть – на расстоянии 0,3223 нм, среднее расстояние между атомами 0,319 нм (рис. 1.7).

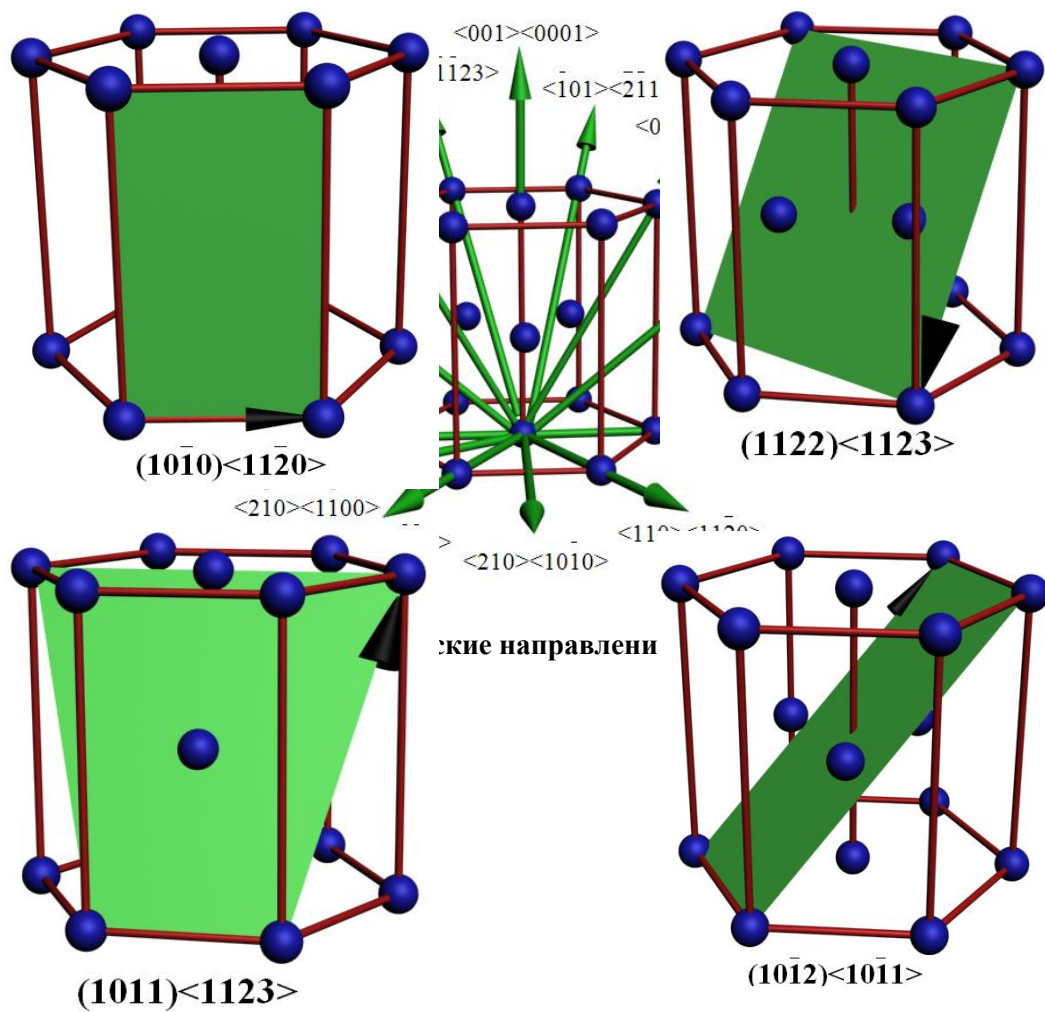


Рис. 1.6. Кристаллографические плоскости в решетке α -циркония

Табл. 1.2. Геометрические параметры решетки α -Zr

1-ая координационная сфера		Расстояние до ближайших соседей
6 атомов на расстоянии $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$		a
6 атомов на расстоянии $\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$		$\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$
Плоскости		Плотность атомов на плоскостях
Базисные	(0001)	$2/(a^2\sqrt{3})$

Призматические	$\{10\bar{1}0\}$	$2/(ac)$		
Пирамидальные	$\{10\bar{1}1\}$	$\frac{4}{a\sqrt{3a^2 + 4c^2}}$		
Плоскости		Межплоскостное расстояние		
Базисные	(0001)	$c/2$		
Призматические	$\{10\bar{1}0\}$	$\frac{a}{\sqrt{3/2}}$		
Пирамидальные	$\{10\bar{1}1\}$	$\frac{ac\sqrt{3}}{\sqrt{3a^2 + 4c^2}}$		
Плоскости:	(0001)	$\{10\bar{1}0\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$
Плотность упаковки атомов	1,0000	1,08726	0,9555	0,4777

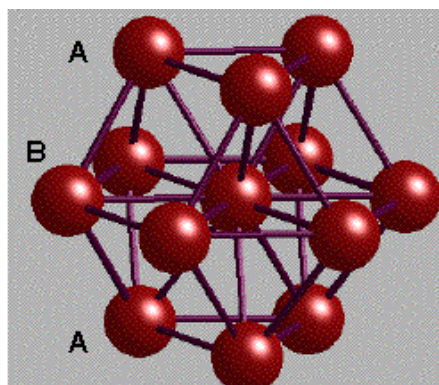


Рис. 1.7. Атомы в первой координационной сфере в α -Zr

Для α -Zr отношение $c/a=1,593$, отклонение от идеального $c/a=1,633$ составляет – 2,4 %. Поэтому каждый атом циркония имеет шесть ближайших соседей на расстоянии $\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$, лежащих в параллельных плоскостях, отстоящих на $c/2$ по обе стороны от плоскости (0001) , в которой лежит рассматриваемый атом. В α -Zr, имеющем отношение c/a меньше идеального, длина связей в базисных плоскостях больше, чем длина связей в плоскостях

призмы $\{10\bar{1}0\}$. Поэтому скольжение происходит вдоль более прочных плоскостей призмы $\{10\bar{1}0\}$. Главному направлению скольжения отвечает минимальный вектор Бюргерса $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [33]. С повышением температуры отношение c/a возрастает и появляется тенденция к базисному скольжению [34; 35].

Вторичная система базисного скольжения активно действует только при высоких температурах, например в Zr в условиях растяжения при температуре выше 1120 К (табл.1.3). При комнатной температуре в цирконии действует только призматическое скольжение, имеющее две независимые моды деформации, при этом важную роль в процессе деформации играет двойникование.

При температуре 670 К в дополнение к призматическому скольжению действует пирамидальное скольжение в плоскости $\{\bar{1}2\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$, при этом вклад двойникования в деформацию циркония значительно меньше, чем это при комнатной температуре. При температуре 870 К наряду с призматическим скольжением в цирконии идёт базисное скольжение. В интервале значений c/a от 1,571 до 1,600 системой первичного скольжения является призматическая система. При $c/a=1,615$ активно действуют обе системы скольжения. Вне этого интервала базисное скольжение является первичным и доминирующим [32].

Следующие шесть атомов лежат в той же плоскости, что и рассматриваемый атом на расстоянии $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$, лишь слегка превышающем расстояние $\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$, так что координационное число для α -Zr равно 12. Наибольшее расстояние между плоскостями в α -цирконии имеют плоскости $\{10\bar{1}0\}$. Плотность упаковки ГПУ-структуры (α -фаза) – 0,7405.

Таблица 1.3. Системы скольжения в Zr

Первичная система скольжения	Вторичная система скольжения	Другие системы скольжения
Призматическая $\{10\bar{1}0\} < 11\bar{2}0 >$	Базисная $\{0001\} < 11\bar{2}0 >$	Пирамидальные $\{10\bar{1}1\} < 11\bar{2}0 >$ $\{11\bar{2}1\} < 11\bar{2}3 >$ $\{11\bar{2}2\} < 11\bar{2}3 >$

Кристаллический пруток йодидного циркония выращивают путем осаждения металла на усы циркония, нагретые пропусканием тока и находящиеся в холодном сосуде, содержащем пары йодидного циркония. Температура осаждения более 1270 К. Кристаллический пруток, полученный методом йодидного рафинирования, имеет грани, каждая из которых параллельна осям решетки с шестью (6) сторонами под углом в 60° (рис.1.1) или четырьмя (4) сторонами под углом 90° (рис. 1.8). Эти плоскости эквиваленты кристаллографии α -фазы.



Рис. 1.8. Участок поверхности прутка йодидного циркония с четырьмя гранями

Возможно, при высоких температурах они являются плоскостями $\{110\}$ ОЦК решетки, которые впоследствии сами образуют зону из шести плоскостей под 60° или из четырех под 90° в кубической решетке.

Исходя из этого, можно вывести точную ориентацию β -зерен (ОЦК решетки) и, измеряя ориентации образующихся α -зерен, прийти к заключению, что ориентационное соотношение для $\beta \rightarrow \alpha$ фазового превращения таково: одна из шести плоскостей $\{110\}$ β -структуры становится (0001) плоскостью α -структуры, в то время как одно из $\langle 111 \rangle$ направлений в β -структуре становится одним из $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ направлений в α -структуре. Анализ числа возможных ориентаций после двойного превращения показал, что существует от 41 до 57 геометрических ориентаций. Превращению $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ свойственна одна ориентация, поэтому из 57 геометрически возможных ориентаций для превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ реализуется также только одна ориентация. Развитие текстур и граней прутка циркония зависит от роста кристалла на основной текстуре, компенсации поверхностной энергии и предпочтительного роста направлений [35]. Интересно заметить, что число ориентаций (57) совпадает с наименьшим числом граней при огранке алмаза.

Цирконий – химически активный элемент. Он имеет очень большое сродство к кислороду, азоту и водороду. Поэтому получение металла с малым количеством примесей является очень сложным процессом. Используемый в промышленности или в лабораторных исследованиях цирконий может существенно отличаться по содержанию в нем примесей (газов, посторонних элементов), присутствие которых может существенно повлиять на температуру аллотропического превращения.

Многочисленные исследования, проведенные на цирконии различной степени чистоты, свидетельствуют, что с увеличением содержания примесей появляется и расширяется интервал $\alpha \rightarrow \beta$ превращения. Для циркония, содержащего примеси, и циркониевых сплавов существует область двухфазного $(\alpha + \beta)$ в интервале от $T_{\alpha/\alpha+\beta}$ (нижняя граница) до $T_{\alpha+\beta/\beta}$ (верхняя граница).

В чистом цирконии как обратное $\alpha \rightarrow \beta$ превращение при нагреве, так и прямое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ при охлаждении проходят до конца. Если при этом

они и проходят через какие-то переходные фазы, то, в отличие от поведения под давлением, это не фиксируется. Иначе обстоит дело на некоторых циркониевых сплавах, в частности на сплавах системы Zr-Nb, в которых при закалке можно зафиксировать ряд метастабильных состояний: α' , β и ω . Чистый Zr пластичен, сваривается в инертной атмосфере. Наличие примесей кислорода, азота, углерода, водорода ухудшает пластичность, твердость, прочность на разрыв. При обычной температуре образует поверхностную оксидную пленку ZrO_2 . При 670-770 К Zr реагирует с кислородом: $Zr + O_2 = ZrO_2$. С азотом при 673 К образует нитрид циркония ZrN : $2Zr + N_2 = 2ZrN$. Тетрагалогениды циркония (ZrI_4) образуются из простых веществ при нагревании до 473–673 К.

Цирконий имеет теплопроводность, близкую к теплопроводности нержавеющей стали. В то же время в целом его теплофизические свойства несколько лучше, чем у сталей. При одинаковых тепловых потоках и геометрии изделий в цирконии возникают значительно меньшие, чем в сталях, термические напряжения. Как известно, уровень последних определяется отношением aE/λ (при стационарных потоках) и aE/a (при нестационарных потоках), где a – линейный коэффициент термического расширения; E – модуль Юнга; λ и $a = \lambda / c\rho$ – соответственно, коэффициенты тепло- и температуропроводности; C – удельная теплоемкость; ρ – плотность. Для циркония и его сплавов указанные отношения в несколько раз меньше, чем для сталей. Это одно из условий, обеспечивающих возможность использования циркониевых сплавов при более жестких тепловых режимах по сравнению со сталями. В табл. 1.4 представлены термодинамические характеристики превращений в цирконии.

Цирконий характеризуется аномально большим атомным радиусом (0,160 нм), превышающим атомные радиусы всех переходных металлов, за исключением трех металлов подгруппы скандия (Y, La, Ac). Даже более тяжелый аналог циркония – гафний – из-за лантаноидного сжатия имеет

меньший атомный радиус (0,159 нм). Указанная аномалия обусловлена низкой степенью застройки внутренней d-оболочки циркония ($4s^2p^2d^25s^2$).

Таблица 1.4. Термодинамические характеристики превращений в цирконии

Термодинамические характеристики	ГПУ→ОЦК	ОЦК→ расплав
Температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода T , К	1139,45	2127,85
Изменение теплоёмкости $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода ΔC_p , Дж/моль·град	6,3138	6,0320
Изменение энтальпии $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода ΔH_p , Дж/моль	4103,30	20997,77
Изменение объема при $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходе $\Delta V/V$, %	0,666	
Изменение энтропии $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода ΔS_p , Дж/моль·град	3,6011	9,8681
Энтальпия $H_{298}-H_0$, Дж/моль	5566,27	-
Энтропия при 298°K S_{298} , Дж/моль·град	39,1809	-

Большой атомный радиус свидетельствует о пониженной прочности межатомной связи в цирконии. Это подтверждается низкими значениями энергии активации самодиффузии: 87–122 кДж/моль для α -Zr и 279 кДж/моль для β -Zr при температуре выше 1473 К. Для сравнения можно указать, что у значительно более легкоплавкого железа эта характеристика составляет 209–261 кДж/моль для α -Fe и 261–313 кДж/моль для γ -Fe. У хрома, температура плавления которого примерно такая же, как циркония, она равна 348 кДж/моль. В цирконии коэффициент самодиффузии вдоль оси c значительно меньше, чем в базисной плоскости ($D_{||}/D=0,6$). Атомы циркония в α -цирконии имеют относительно низкую диффузионную подвижность. Ионный радиус атомов циркония ($r_a=0,079$ нм) мал по сравнению с параметром решетки ($a=0,322$ нм). Этим обусловлены некоторые особенности диффузии ряда легирующих элементов: для многих из элементов α -Zr является средой высокой подвижности. К таким элементам относятся железо, никель, хром, кобальт и водород. Все аномально быстрые диффузаны имеют низкую растворимость в

α -цирконии и образуют набор интерметаллических фаз в решетке α -циркония. При переходе от α - к β -цирконию коэффициент самодиффузии резко возрастает и ускоряются все процессы, связанные с диффузией атомов циркония (например, рост зерен, диффузионная ползучесть) [34].

Другая характеристика прочности межатомной связи – модуль упругости – у циркония также низок. При комнатной температуре он равен ~ 100 ГПа, что в два раза меньше, чем у железа. При повышении температуры модуль упругости быстро уменьшается и при 1070 К достигает 59 ГПа. Это свидетельствует о существенном ослаблении прочности межатомной связи при температуре, близкой к температуре полиморфного превращения, что свойственно не только цирконию, но и другим полиморфным металлам. Температура полиморфного превращения, по-видимому, в большей мере характеризует прочность межатомной связи, чем температура плавления.

Пластичность – одна из основных характеристик, определяющих ресурс работы материала. Показателем пластичности может служить отношение K/G (K – модуль объемной упругости, G – модуль сдвига) (табл. 1.5). Пластичность металла зависит от размера зерен, условий испытаний – температуры, скорости деформации. Однако чем выше значение c/a , тем больше пластичность металла и меньше его твердость. Пластичность Zr ($Gb/\gamma_s=6,9$), Ti ($Gb/\gamma_s=7,31$) и Hf ($Gb/\gamma_s=9,16$) – высокая, в то время как пластичность Zn ($Gb/\gamma_s=11,73$) и Be ($Gb/\gamma_s=26,12$) – низкая (b – вектор Бюргерса, γ_s – поверхностная энергия).

Таблица 1.5. Пластичность Zr

G, кГ/мм ²	K, кГ/мм ²	K/G	Коэффициент Пуассона	Удлинение, %
3570	9100	2,58	0,33	40

Пластичность зависит от числа работающих при деформации систем скольжения: если работает минимум систем, то металл непластичен; а если достаточно много – металл пластичен. Для того чтобы поликристаллический

металл испытывал гомогенную пластическую деформацию без образования трещин, в нем должно действовать не менее пяти независимых систем скольжения [36]. В Zr преимущественным является призматическое скольжение, его дополняют базисное и пирамидальное скольжение, кроме того, в деформации участвуют как двойники «растяжения», так и двойники «сжатия»; цирконий имеет высокую пластичность.

Несмотря на высокую температуру плавления, цирконий обладает низкими прочностными свойствами. Так, у йодидного циркония при комнатной температуре $\sigma_b = 20 \div 25$ кгс/мм², $\sigma_T = 8 \div 13$ кгс/мм², $\delta = 36 \div 48\%$. При нагреве кратковременная прочность циркония существенно снижается – примерно в два раза при 620 К. Высокая даже при комнатной температуре пластичность в сочетании с небольшим пределом текучести обеспечивает хорошую деформируемость циркония. Механические свойства циркония очень чувствительны к содержанию примесей внедрения. Присутствие их в металле в виде твердых растворов внедрения приводит к заметному повышению пределов прочности и текучести и снижению пластичности, особенно при невысокой температуре. Так, при увеличении содержания кислорода в йодидном цирконии от 0,02 до 0,15% σ_b возрастает в $\approx 1,5$ раза, а δ снижается в 3 раза. Резко снижает пластичность циркония примесь азота (в 2-3 раза интенсивнее, чем кислород).

Схематически текстура прокатки для Zr представлена полюсными фигурами для полюсов (0002) и $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 1.9). При $\gamma < 1,633$ (Ti, Zr и Hf) призматическое скольжение и действующее наряду с ним двойникование приводят к тому, что формируется текстура с зоной преимущественной ориентацией полюсов (0001), отклоненной на угол $\sim \pm(20 \dots 40)^\circ$ от нормального направления к поперечному направлению (ПН), при этом полюса $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ выстроены вдоль направления прокатки.

(0002)

$\{10\bar{1}0\}$



Рис. 1.9. Текстура прокатки в случае α -циркония

Начальный период испытаний циркониевых образцов на ползучесть характеризуется значительной мгновенной деформацией. Предел ползучести йодидного циркония при 570 и 620 К составляет, соответственно, 6 кгс/мм² и 5 кгс/мм². Низкая жаропрочность циркония ограничивает его использование для изготовления деталей, работающих при высокой температуре и значительных нагрузках. Этот недостаток отчасти устраняется легированием.

§ 1.2. Полиморфные превращения в цирконии и модель трансформации регулярных структур

Двумерен мир...

А потому для пресечения трений

Откажемся от лишних измерений.

Герман Гессе

Значительный интерес представляют характеристики полиморфного превращения циркония: энтальпия превращения, геометрия превращения, гомологическая температура превращения – в зависимости от структурных особенностей, так как полиморфное превращение ГПУ→ОЦК имеет место только в металлах, у которых отношение $c/a < 1,6$. Обычно ГПУ→ОЦК превращение происходит в металлах, у которых первичной системой

скольжения является призматическое скольжение. На рис.1.10 представлена зависимость энтальпии превращения $\alpha \rightarrow \beta$ от отношения c/a [36].

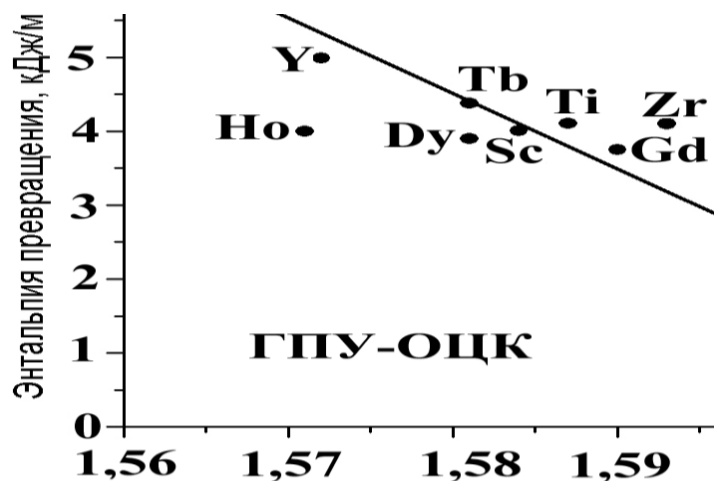


Рис. 1.10. Зависимость энтальпии (кДж/моль)

$\alpha \rightarrow \beta$ превращения от отношения c/a

Наблюдается тенденция к уменьшению энтальпии $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения ($\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$) с увеличением значения c/a . Для ГПУ-металлов группы IVB (Ti, Zr и Hf) значения температуры полиморфного превращения и стабильность ГПУ-состояния повышаются с уменьшением значения от отношения c/a .

В процессах формирования многокомпонентных кристаллических систем, таких как кристаллизация, полиморфные и мартенситные превращения, эпитаксиальный рост монокристаллов и тонких пленок, образование гетероструктур, должны выполняться фундаментальные симметричные и кристаллогеометрические соотношения. При этом возникает проблема анализа соотношений симметрии кристаллов с федоровской группой $\Phi = G^3_3$ и симметрией входящих структурных элементов. В зависимости от типа симметрии элементов G^3_0 иногда можно указать простые соотношения с симметрией положения в кристалле. Например, сферически-симметричные металлические атомы занимают положения с симметрией $m\bar{3}m$ в пространственной группе $Fm\bar{3}m$, а тетраэдрические атомы углерода (C)

формируют структуру типа алмаза с тетраэдрической симметрией $43m$. В большинстве структур элементы находятся в узлах с более низкой симметрией с выполнением принципа Кюри. Фундаментальными требованиями являются принцип минимума свободной энергии $F=U-TS$ и выполнение условий максимально плотной упаковки атомов в кристалле. Роль пространственной симметрии федоровских групп Φ состоит в регулировании формирования структуры кристалла операциями трансляционной симметрии. Так, при симметричном анализе поверхностных структур в силу возникновения таммовских состояний, связанных с нарушением трансляционной инвариантности кристалла, классификацию поверхностных состояний проводят по неприводимым представлениям 17 пространственных групп двумерного кристалла. В этом случае симметричная классификация может быть проведена полностью для всех 17 групп. Процедура определения типов двойников при фазовых превращениях в кристаллах также упрощена в случае структур с точечной симметрией и несколько усложнена при учете трансляционной симметрии. Более сложными являются случаи теоретико-группового анализа структурных переходов без конкретизации типа фазового превращения.

Согласно общепринятому представлению полиморфные превращения в цирконии и циркониевых сплавах происходят по мартенситному (сдвиговому) механизму превращения [37]. Они подчиняются законам мартенситного превращения, установленным на сталях. Экспериментальные данные в системе Fe-C по кристаллической структуре аустенита (γ -фаза), мартенсита (α -фаза) и кинетике превращения привели к представлению о превращении как закономерной, быстро протекающей перестройке γ -решетки в α -решетку с сохранением углерода в твердом растворе («бездиффузионное» превращение). Исследования сталей и медных сплавов привели к общей формулировке механизма и свойств мартенситного превращения:

- превращение заключается в закономерной перестройке решетки, при которой атомы смещаются относительно друг друга на расстояния, не превышающие межатомные;

- образование мартенсита при закалке происходит в области достаточно низких температур (для стали ниже 670 K);
- невозможность задержания начала превращения ниже определенной температуры (точка M_n), зависящей от химического состава стали и не зависящей от скорости охлаждения;
- распространение превращения на широкую область температур;
- практически мгновенное образование кристалла мартенсита и отсутствие его дальнейшего роста;
- протекание превращения только за счет образования новых кристаллов;
- аналогия образования кристаллов мартенсита с образованием механических двойников;
- образование мартенсита при пластической деформации аустенита;
- кристаллы мартенсита имеют форму тонких пластин, обуславливающую игольчатую микроструктуру;
- «обратимость» мартенситных превращений.

Обратное превращение мартенситной фазы в исходную при нагреве обладает теми же особенностями кинетики и происходит, как и прямое, бездиффузионно в области метастабильного существования твердого раствора. Структурная обратимость проявляется в том, что 24 или 12 ориентировок мартенситных кристаллов после обратного перехода дают одну исходную ориентировку монокристалла β -фазы. При обратном превращении атомы возвращаются в исходное положение по тем же путям.

Мартенситное превращение – явление термическое и должно подчиняться общим законам фазовых превращений. Движущая сила превращения определяется разностью свободных энергий $\Delta F(T)$ при данном переохлаждении ниже T_0 или перегреве выше T_0 . Напряжения не являются фактором, обуславливающим мартенситное превращение, однако существенно влияют на кинетику превращения. Решающим моментом для мартенситной кинетики

превращения является сопряженность («когерентность») решеток – непрерывный переход решетки исходной фазы в новую на границе растущего кристалла.

Движущая сила превращения определяется разностью свободных энергий исходного и конечного состояний. Упругая энергия, возникающая при когерентном росте кристалла мартенсита, при увеличении его размеров в определенных условиях может расти быстрее изменения свободной энергии ΔF_0 за счет перехода атомов в новую решетку. Если когерентность будет сохраняться, то при достижении некоторых размеров кристалла упругая энергия скомпенсирует выигрыш свободной энергии ΔF_0 . Рост кристалла при данной температуре прекратится и установится термоупругое равновесие. При понижении температуры кристалл должен расти, а при повышении – уменьшаться.

В сплавах на основе железа и сталях мартенситное превращение может протекать «взрывообразно», когда в течение очень короткого промежутка времени образуется значительное количество мартенситной фазы, или изотермически, когда при остановке охлаждения процесс протекает сравнительно долгое время, постепенно затухая. В обоих случаях при остановке охлаждения превращение останавливается и возобновляется только при дальнейшем понижении температуры.

Значительный интерес вызывает проблема устойчивости кристаллов при полиморфных и мартенситных превращениях, классифицируемых как фазовые превращения 1-го рода. В температурной области протекания полиморфных превращений наблюдается неустойчивость кристаллической решетки, характеризующаяся смягчением фононного спектра и образованием коллективных состояний со временем релаксации выше времени жизни фононов. Анализ таких процессов, в частности устойчивости кристаллов с ГПУ структурой при образовании ГЦК, ОЦК и ω -фаз, проводится на основе предположения о переходе к конечным структурам путем однородной деформации.

Аналогично предпереходным структурным состояниям, наблюдаемым в металлах при полиморфных превращениях (например, в Ti, Zr, Hf), обнаружены многообразные предпереходные состояния в сплавах и многокомпонентных металлических системах при мартенситных превращениях [38]. При этом на микроскопическом уровне реализуется неустойчивость кристаллической решетки по отношению к смещениям атомов динамического или статического характера, что проявляется в формировании зон локальной неустойчивости различного масштаба. Традиционно устойчивость кристаллической решетки и аномалии структурного состояния металлов и сплавов рассматривается на основе анализа особенностей электронного спектра. В [38] предложена модель связи особенностей динамики решетки и аномалий структурного состояния с учетом коллективных явлений в фононной подсистеме, которые характеризуются нелинейным резонансом и синхронизацией частот фононов.

Теория диссипативных структур позволяет объяснить механизмы возникновения упорядоченных структур в открытых неравновесных системах с диссипацией. Кристалл, являясь упорядоченной системой атомов, представляет собой пример диссипативной структуры, механизм возникновения которой до сих пор обсуждается. Кроме того, в последнее время особое внимание привлекают явления формирования регулярных пространственных структур с распределенными крупномасштабными дефектами. Во многих случаях топология структуры, образованной такими дефектами, оказывается подобной топологии основной кристаллической решетки.

Структуры кристаллического типа могут быть описаны с помощью функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и обладают, благодаря своей периодичности, четко выраженным узким линейчатым спектром в \mathbf{k} -пространстве. Возникновение регулярных дефектов основной структуры приводит к появлению дополнительных линий в спектре, а подобие топологии основной структуры и дефектов проявляется в самоподобии соответствующих участков спектра. Значительную роль при формировании регулярных структур

с четко выраженным линейчатым пространственным спектром играют диссипативные явления, или процессы выноса энергии из области взаимодействия. Именно в условиях слабого превышения потока энергии над диссипативными процессами формируются пространственные структуры с линейчатым пространственным спектром [39].

С точки зрения теории диссипативных структур любая структура и, в частности, кристаллическая решетка формируется в результате некоторого процесса – первичной неустойчивости, обладающей определенным инкрементом (обратным характерным временем развития) и насыщающей нелинейностью. Эта нелинейность обусловлена отклонением от положения равновесия достаточно однородной подсистемы атомов, внутри которой преобладают двухчастичные взаимодействия с ближайшими соседними атомами. На стадии первичной неустойчивости процесс формирования периодической структуры практически завершается. Кроме основного механизма взаимодействия, в системе зачастую присутствуют вторичные неустойчивости, проявляющие себя лишь в условиях, когда процесс построения первичной структуры близок к завершению. Это обстоятельство дает основания рассматривать процесс их возникновения как вынужденное нарушение симметрии, а сами нарушения – распределенными дефектами основной структуры. Подобные каскадные процессы обычно реализуются в средах с поглощением или с потерями на излучение энергии, где возникающие регулярные структуры можно считать диссипативными. В средах с кубической нелинейностью (а такой тип нелинейности наиболее характерен для систем рассматриваемого типа) такие вторичные процессы носят характер модуляционных неустойчивостей резистивного или диссипативного типа.

Структура поверхности кристаллов зачастую характеризуется наличием поверхностных регулярных образований, линейные размеры которых на порядок и больше превышают соответствующие размеры элементарных ячеек в объеме и на поверхности кристалла. Кроме того, проявляются неровности поверхностного слоя атомов в целом в сравнении со слоями, лежащими глубоко

внутри кристалла. Твердое тело всегда стремится понизить свою поверхностную (а значит, и общую) свободную энергию, образуя при этом на своих границах «горную» структуру типа холмов и долин. Известны реконструированные поверхностные крупномасштабные регулярные образования на поверхности монокристалла кремния (так называемые, « 7×7 ячейки», в которых располагаются 12 выпуклостей электронной плотности, соответствующих позициям отдельных атомов). Поверхностные слои атомов, характер взаимодействия и соответствующее расположение которых отличаются от подобных параметров атомов, входящих в состав объемных слоев решетки, уже на масштабах, сравнимых с размерами элементарной ячейки, демонстрируют отклонения в регулярности.

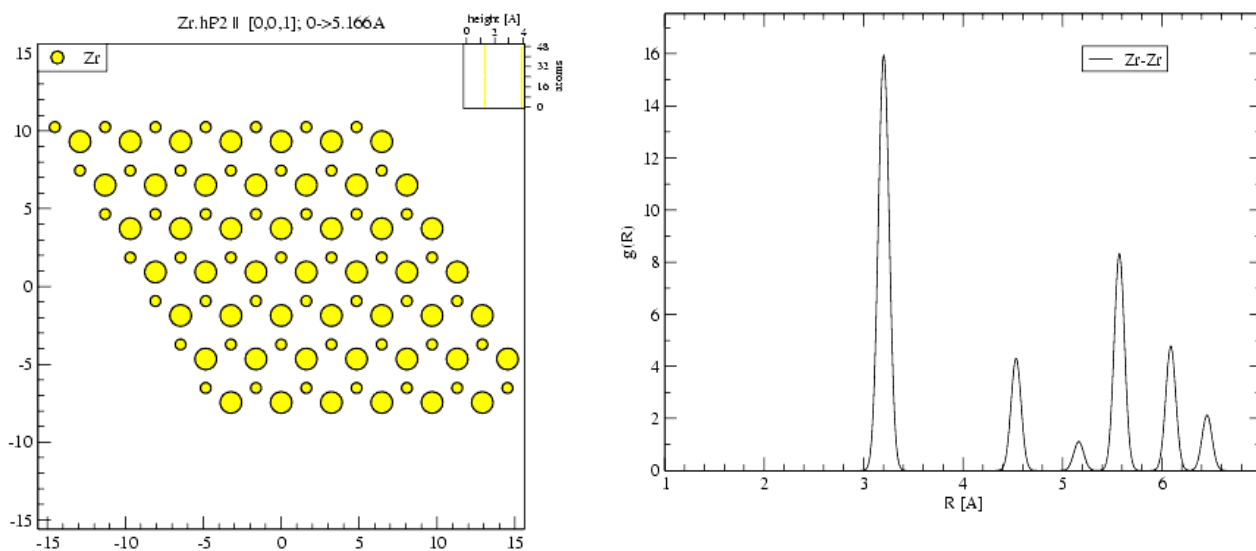


Рис. 1.11. Гексагональная сетка поверхности циркония (слева) и функция взаимодействия атомов циркония в зависимости от расстояния между ними (справа)

На рис. 1.11 приведена структура поверхности циркония в плоскости параллельно направлению $[001]$ и вид парного взаимодействия атомов циркония в зависимости от расстояния [40].

Формирование самоподобных и мультимасштабных структур при полиморфных превращениях, таким образом, является скорее общим правилом, чем исключением в тех случаях, когда первичный процесс и вторичная неустойчивость развиваются в узких интервалах в пространстве волновых чисел, а рост возмущений вне этих интервалов сильно подавлен [40].

Рассмотрим свойства поверхности циркония с гексагональной структурой на примере графита [41].

Графит является популярным ядерным материалов, как и цирконий. Кроме того, графит как слоистый кристалл позволяет получать атомно-гладкую поверхность с двумерной гексагональной структурой путем скола. Такая двумерная поверхностная гексагональная сетка соответствует базисной плоскости решетки циркония. Поэтому обсуждаемые процессы формирования структур на поверхности циркония можно проиллюстрировать экспериментальными результатами исследования атомно-чистой поверхности графита методом сканирующей туннельной микроскопии [41-44].

Кристаллическая структура графита уникальна. Графит (нем. *Graphit*, от греч. *grapho* – пишу), минерал, гексагональная кристаллическая модификация чистого углерода, наиболее устойчивая в условиях земной коры. Хорошо образованные кристаллы редки, форма их обычно пластинчатая. Чаше природный графит представлен листочками без кристаллографических очертаний и их агрегатами. Кристаллическая решётка графита – слоистого типа. В слоях, в плоскости (0001) атомы С расположены в узлах гексагональных ячеек слоя. Каждый атом С окружен тремя соседними с расстоянием 1,42 Å. Слои располагаются параллельно на расстоянии 3,55 Å, с симметричной повторяемостью через один, т. к. они взаимно смещены. Связь между атомами С в одном слое прочная, ковалентного типа; между слоями – слабая, остаточно-металлического типа. Особенности структуры графита и наличие разного типа связей обуславливают анизотропию ряда физических свойств. Так, остаточно-металлическая связь дает непрозрачность, металлический блеск и высокую электропроводность. От слабой связи между атомными слоями зависит также характерная спайность по одному направлению. Элементарная кристаллическая ячейка графита гексагональная ($a=0,24612$ нм, $c=0,67079$ нм, $z=4$, пространственная группа C_6/mmc , теоретическая плотность $2,267$ г/см³). Исследование взаимодействия атомарного водорода с поверхностью графита методами атомно-силовой

микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) выявило существенные изменения морфологии экспонированных поверхностей [41]. Исходно атомарно гладкие, они становятся холмистыми после экспозиции в атомарном водороде, что связано с проникновением водорода в приповерхностные слои графита в процессе сорбции. Атомы водорода, проникая под поверхность графита, по-видимому, рекомбинируют в молекулы, создающие избыточное давление, приводящее к «вспучиванию» поверхности, которое является обратимым и пропадает после удаления водорода из графита. Термодинамический подход может успешно объяснить наблюдаемое поведение образования ступенек и складок на атомарно-чистой кристаллической поверхности при термическом воздействии [42].

Анализ поверхности образцов природного графита низкой ориентации производили с помощью микроскопа JEOL JSM-840. На рис. 1.12 приведены микрофотографии отдельных участков графита низкой чистоты и низкой ориентации.

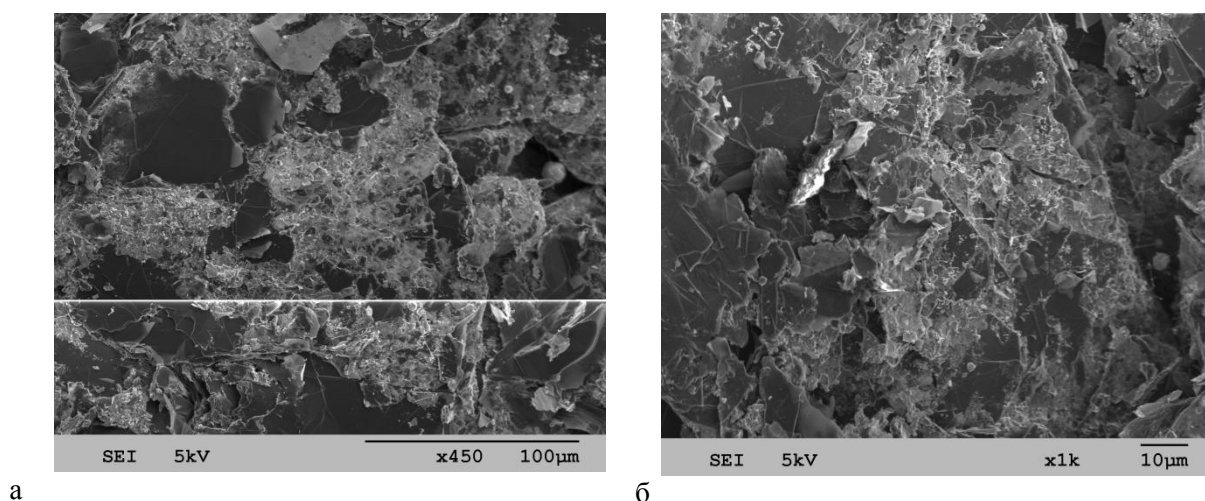


Рис. 1.12. Участок поверхности скола низкоориентированного графита:
а – с небольшим увеличением, демонстрирующий наличие значительной доли
включений и пор; б – с увеличением в 2 раза больше, демонстрирующий наличие
плоских участков

Микрофотографии демонстрируют значительные доли включений и пор, поэтому далее в качестве объекта исследования использовался высокоориентированный кристалл природного графита, приготовленный лабораторным путём. Очистка поверхности графита, являющаяся одновременно процессом образования реальной атомной поверхности кристалла слоистого типа, производилась скалыванием верхнего слоя кристалла непосредственно перед измерением. Экспериментальные исследования проводили в воздушной среде при нормальных условиях на сканирующем туннельном микроскопе СТМ - 1. Разрешение в горизонтальной плоскости XU меньше $1,4 \text{ \AA}$, а по вертикали - $0,7 \text{ \AA}$. В качестве зонда использовались иглы, приготовленные способом электрохимического травления с вытяжкой. В качестве объекта исследования использовался высокоориентированный кристалл графита. Очистка поверхности графита, являющаяся одновременно процессом образования реальной атомной поверхности кристалла слоистого типа, производилась скалыванием верхнего слоя кристалла непосредственно перед измерением. Топографические изображения участков высокоориентированного графита при различном увеличении, полученные сканированием в режиме стабилизации туннельного тока представлены на рис. 1.13. Время сканирования участков - 10-20 с.

На рис. 1.13а представлено изображение участка высокоориентированного графита при максимальном увеличении. Наблюдаются упорядоченные ряды гексагональной структуры графита. Элементарная ячейка – шестиугольник состоит из атомов с разным уровнем локальной плотности состояний. Отметим, что параметры элементарной ячейки согласуются с данными, представленными в работах других авторов. На отдельных участках образцов обнаружена периодическая модуляция поверхностной электронной плотности (крупномасштабная гофрировка), характер которой подобен (с коэффициентом подобия близким к 10) мелкомасштабной модуляции электронной плотности в пределах элементарной ячейки на поверхности графита (см. рис. 1.13b).

На другом образце (см. рис. 1.13с) была обнаружена поверхностная гофрировка, продольные линейные размеры которой на два порядка превосходят соответствующие размеры элементарной ячейки (размер вертикальной модуляции поверхности здесь лишь вдвое больший, чем в предыдущем случае, показанном на рис. 1.13b).

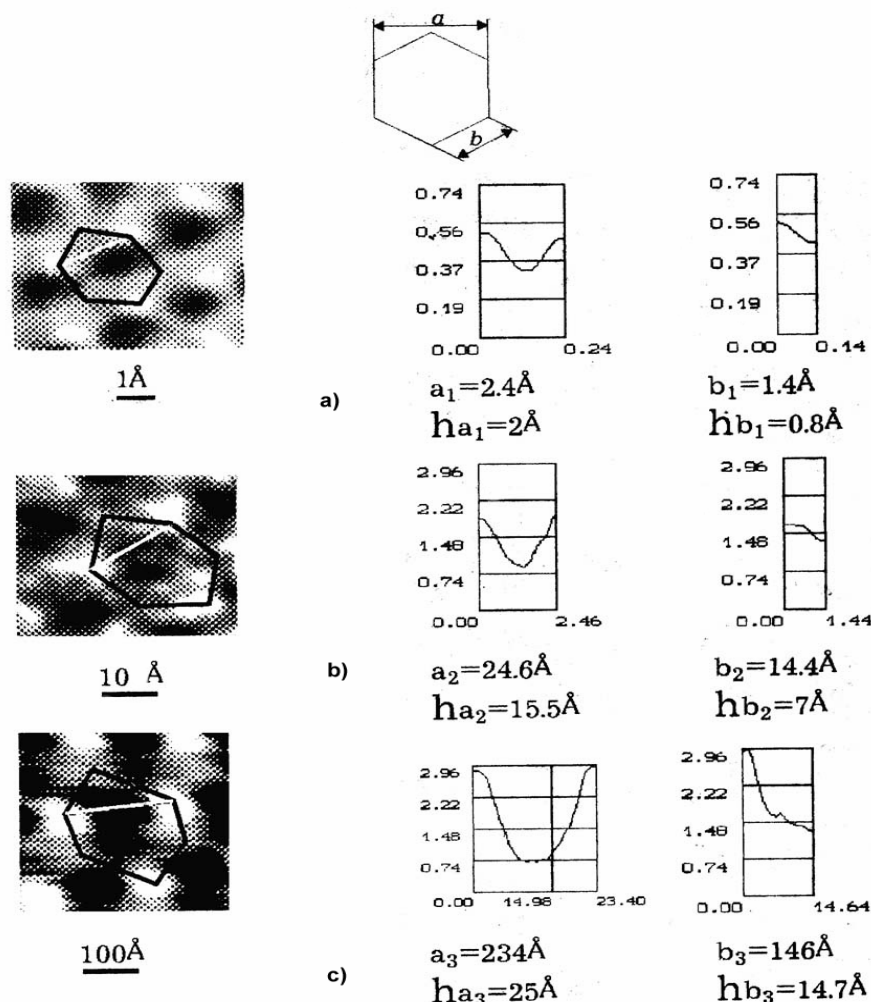


Рис. 1.13. Топографические изображения участков высокоориентированного графита при различном увеличении, полученные методом сканирующей туннельной электронной микроскопии

Отметим, что линейный масштаб модуляции поверхностной электронной плотности поверхности графита соответствует продольному масштабу гофрировки, изображенной на рис. 1.13b (с коэффициентом подобия 10). Продольный масштаб гофрировки структуры, изображенной на рис. 1.13с, на порядок больше. Наблюдаемые отличия в характерных размерах модуляции

поверхности графита связаны, видимо, с различными модификациями его структуры. Надо полагать, что в случае, изображенном на рис. 1.13b, представлен наиболее распространенная аллотропная форма углерода – графит с гексагональной структурой.

Рис. 1.13c соответствует, как можно предположить, реконструированной ромбоэдрической упаковке графита. Следует отметить, что ромбоэдрическая модификация графита наблюдается только в природном графите (так в цейлонском графите содержание ромбоэдрической фазы достигает до 30 %), и отсутствует в графите, полученном искусственным путем. Важным в полученных экспериментальных данных является не только факт наличия вертикальной составляющей модуляции, а несомненное подобие первичной структуры – элементарной ячейки и вторичной структуры – модуляции поверхности электронной плотности, по крайней мере, в случае, изображенном на рис. 1.13b. Отметим значительные периодические отклонения в высоте изображения не только двух соседних атомов (точнее – положений локальных максимумов электронной плотности) на расстояниях, значительно превышающих характерный размер элементарной ячейки, но и пропорциональное увеличению коэффициента подобия при переходе к поверхностным структурам с крупномасштабной модуляцией увеличение перепада высот при сканировании таких структур. Возможно, этот эффект обусловлен механизмом получения поверхности графита с помощью скола и формированием реконструированной крупномасштабной трехслойной ромбоэдрической модификации поверхностного слоя графита. Таким образом, наблюдается тесная связь между образованием крупномасштабных структур и появлением ромбоэдрической фазы на поверхности. Отметим, что расположение в обратном пространстве максимумов вторичной неустойчивости в окрестности каждого из векторов основной решетки геометрически подобно расположению всей системы собственных волновых векторов основной решетки с коэффициентом подобия ε_2 . Это приводит к обратному значению

коэффициента подобия (ε_2^{-1}) в прямом пространстве для первичной и вторичной структур. Амплитуда модуляции первичной структуры также оказывается пропорциональной ε_2 .

Несоответствие масштабов первичной структуры (периода решетки) в плоскостях, касательных к поверхности каждого из кристаллических слоев, приводит к появлению нормальных к этой поверхности напряжений вблизи границы кристалла. Эти силы, действующие как в вертикальном, так и в горизонтальном (то есть параллельно поверхности образца) направлении, могут реализовать некоторое равновесное состояние. Это равновесное состояние должно иметь определенную глубину вертикальной модуляции поверхности кристалла, чтобы совместить масштабы на поверхности и в объеме. Очевидно, формирование пространственной модуляции поверхностного слоя происходит в условиях воздействия более слабого физического механизма, поэтому роль флуктуаций, сопровождающих этот процесс, может оказаться существенной. В некоторых случаях флуктуации могут сорвать вторичную неустойчивость и глубокая вертикальная модуляция поверхности может и не реализоваться. Таким образом, в первом случае (рис. 1.13b) $\varepsilon_2 \sim 10^{-1}$, а во втором (рис. 1.13c) $\varepsilon_2 \sim 10^{-2}$. Характерное время формирования регулярной поверхностной структуры, соответственно, в 10 и 100 раз превышает время формирования атомной структуры графита. Можно сделать также вывод и о значении параметра α , который в первом случае порядка 10^{-1} , во втором – порядка 10^{-2} . Кристалл может сохранять идеальную структуру вплоть до размеров, сравнимых с линейным размером соответствующей сетки Франка, выращенного иным способом монокристалла. При дальнейшем росте кристаллического зерна, в его объеме обязательно возникает дислокационная сетка Франка, имеющая пространственную структуру, по крайней мере, топологически подобную структуре элементарной ячейки кристалла. При формировании монокристалла возникающая регулярная периодическая микроструктура – атомная решетка кристалла – в нелинейной среде неустойчива. Развитие этой неустойчивости (т.

е. вторичного, более слабого процесса по сравнению с процессом формирования решетки монокристалла) приводит к крупномасштабному регулярному смещению атомов от положений, характерных для совершенной решетки. В местах наибольшего отклонения атомов происходит пространственный сдвиг атомных рядов и появление характерных дефектов – дислокаций. Отношение масштабов элементарной ячейки кристалла и крупномасштабной дислокационной сетки – сетки Франка – порядка 10^{-4} . Следовательно, $\varepsilon_2 \sim 10^{-4}$. Следует также ожидать, что характерное время формирования сетки Франка в 10^4 раз превышает время формирования регулярной атомной решетки. В той же пропорции находятся и силы взаимодействия, формирующие мелкомасштабную и крупномасштабную структуры.

Еще одним возможным механизмом образования структур на поверхности кристалла являются так называемые структуры Муара (Moire structures). Такие структуры возникают в результате наложения двух одинаковых периодических решеток друг на друга с последующим поворотом одной из них на небольшой угол θ относительно другой (рис. 1.14).

При этом период крупномасштабной структуры полностью определяется углом поворота θ – с уменьшением угла θ период растет. Таким образом, если в силу каких-то причин (например, из-за выхода на поверхность достаточного количества дислокаций одного знака) поверхностный слой кристалла развернут на небольшой угол относительно следующего за ним слоя, то на поверхности кристалла может возникнуть реконструированная решетка. Реконструированная решетка обладает той же топологией, что и основная, но имеет больший период, зависящий от угла разворота. Подтверждением важности роли поверхности и распределенных дефектов на поверхности, в том числе роли границы при мартенситном превращении, является результат работы, направленной на понимание процессов кристаллизации во многих областях природы и технологий.

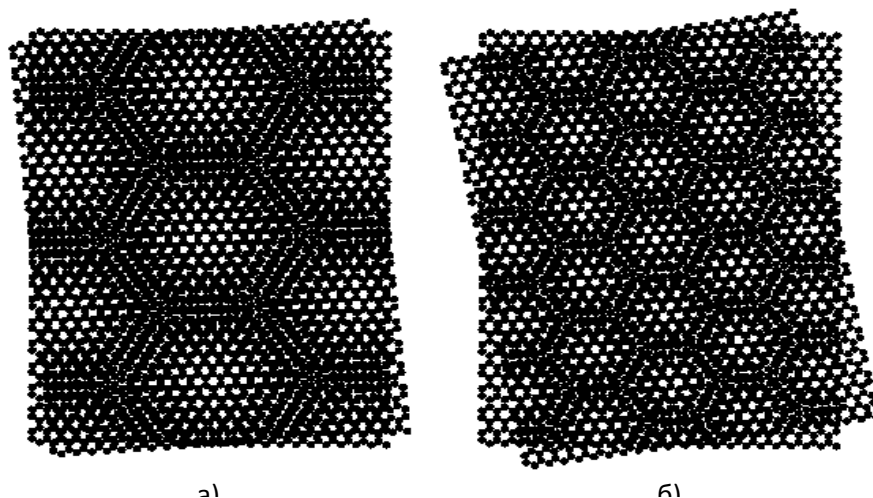


Рис. 1.14. Структуры Муара, возникающие при относительном повороте двух идентичных гексагональных решеток относительно друг друга на углы: 5°(слева) и 10°(справа)

Это исследование проведено Центром функциональных наноматериалов Национальной лаборатории Брукхэвен (Center for Functional nanomaterials) с помощью самой маленькой и точной в мире пипетки – она несет в себе капельку объемом всего в несколько зептолитров (10^{-21} литра) (рис. 1.15). Предыдущие рекордные микропипетки были способны дозировать жидкость порциями по аттолитру (10^{-18} литра), так что новое устройство изменило масштаб экспериментов ещё на три порядка [44]. Крошечные капельки жидкого металла кристаллизуются совсем иначе, чем большие конгломераты (рис. 1.16). Смена фаз при охлаждении жидкого металла происходит следующим образом.

В микроскопической сверхчистой капле нет «привычных» центров кристаллизации – каких-либо примесей. И начало смены фазы происходит иначе, чем в расплаве большего объема. Считали, что в таких условиях кристаллизация начинается с появления где-то во внутренности капли «случайного» твёрдого ядра, от него наружу и распространяется

кристаллизация. Изучали поведение расплава золота и германия при смене фазы зептолитровой капли.

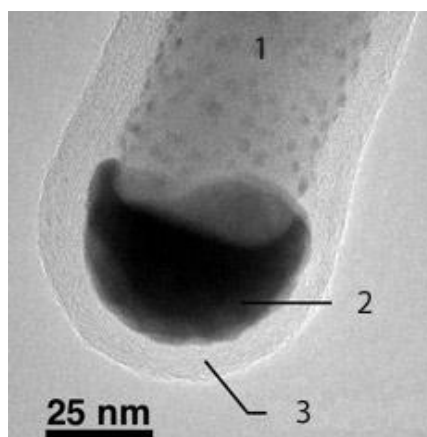


Рис. 1.15. Устройство зептолитровой пипетки: 1 — германиевый нанопровод, 2 — резервуар с исследуемой жидкостью, 3 — углеродная оболочка. (фото Brookhaven National Laboratory)

Для этого создали пипетку из заостренного нанопровода германия с резервуаром на конце. Поместив в него исследуемый материал, авторы покрыли все тончайшим слоем атомов углерода (вернее, несколькими слоями графена). А затем, после нагрева системы, проделывали в углеродной скорлупке отверстие, через которое расплав и выходил наружу (рис. 1.16). Капля, висятая на кончике пипетки, помещалась под пучок электронного микроскопа (рис. 1.17).

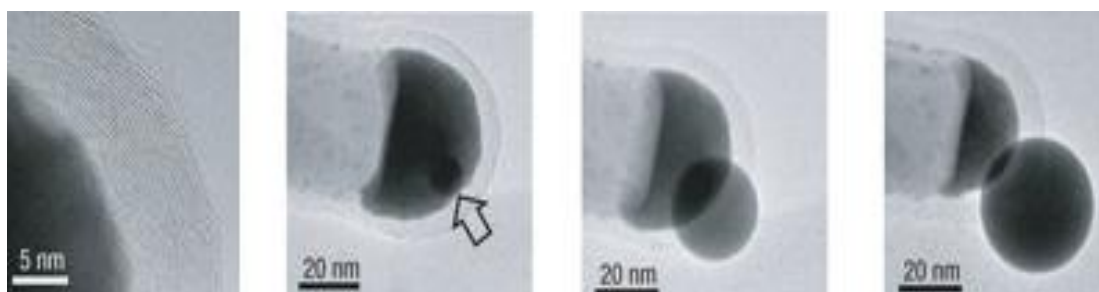


Рис. 1.16. Выход капли расплава через отверстие на конце пипетки (фотографии с сайта nature.com)

Расплав золота и германия охлаждали от температуры 693 К. При температуре 578 К градусов наблюдается поразительное явление: на поверхности капли стали возникать утонченные фасеточные структуры. Круглая капля приобретала многочисленные плоские грани. Эти плоские структуры, однажды возникнув, тут же распадались, чтобы тут же появиться вновь. Таким образом, на поверхности наблюдался непрерывный «танец» фасеток (рис. 1.17).

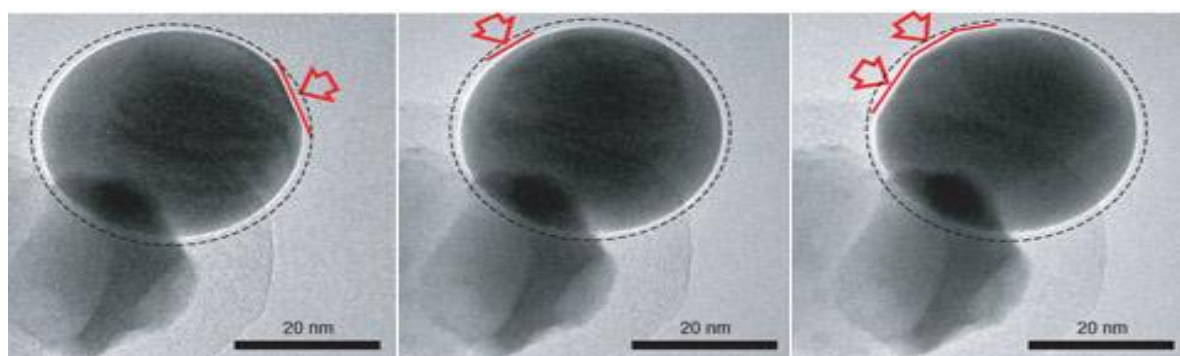


Рис. 1.17. Танец фасеток при 578 К. Отмечены появляющиеся и исчезающие плоские грани капли расплава (фотографии с сайта nature.com)

При падении температуры танец останавливался и капля приобретала ту форму, в которой её застало «мерцание» фасеточных граней, симметрия которых определяется наличием поверхностного слоя графена (рис. 1.18).

Таким образом, подобные твердому телу свойства материала сначала развиваются в тонком слое на поверхности, в то время как капля остается жидкой. Наблюдение таких необычных поверхностных структур и симметричных соотношений стимулирует дальнейшие исследования мультимасштабных структур на атомно-гладкой поверхности графита.

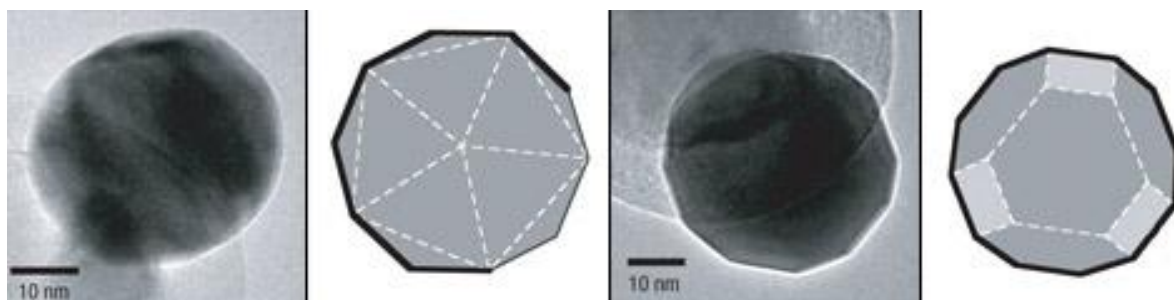


Рис. 1.18. Две различные картины кристаллизации капли, зависящие от влияния углеродной оболочки пипетки (фотографии сайта nature.com)

Отметим значительные периодические отклонения в высоте изображения не только двух соседних атомов (точнее – положений локальных максимумов электронной плотности) на расстояниях, значительно превышающих характерный размер элементарной ячейки, но и пропорциональное увеличению коэффициента подобия при переходе к поверхностным структурам с крупномасштабной модуляцией увеличение перепада высот при сканировании таких структур (рис. 1.13). Возможно, этот эффект обусловлен механизмом получения поверхности графита с помощью скола и формированием реконструированной крупномасштабной трехслойной ромбоэдрической модификации поверхностного слоя графита.

Полученные экспериментальные данные были использованы при построении трехмерных диаграмм с помощью программы Harvard Chart XL 2,0, отражающих строение первого поверхностного слоя графита и связь его со вторым поверхностным слоем (рис. 1.19).

Обращает на себя внимание то, что в результате анализа топографического изображения, приведенного на рис. 1.13а и характерного для элементарной ячейки графита, z-компонента в направлении свободного полупространства имеет достаточно малые отклонения, т. е. перепад высот 0,04 нм. В нижнем полупространстве, т. е. в направлении второго нижнего от поверхности слоя графита, полученный перепад высот увеличивается до 0,1 нм, что обусловлено наличием межслойных связей (рис. 1.19).

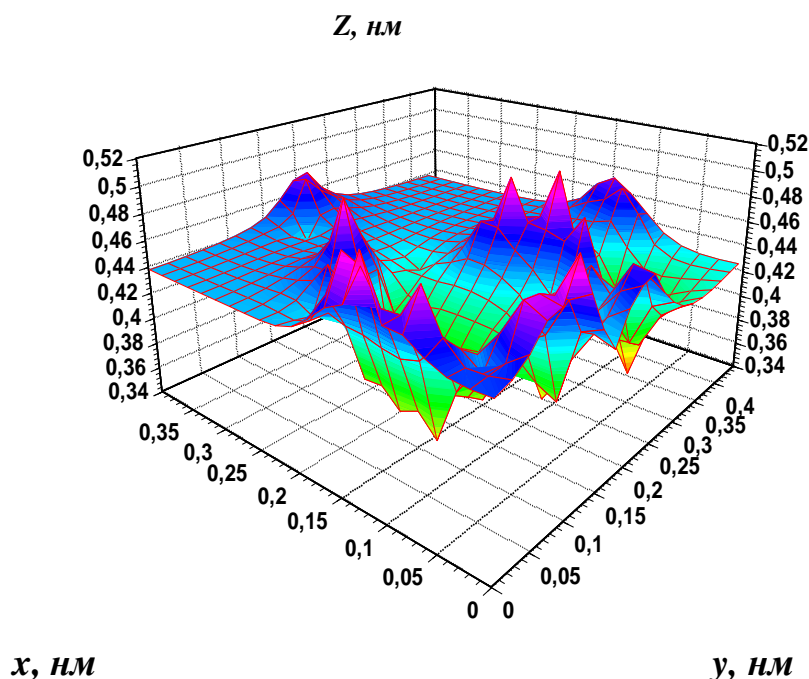
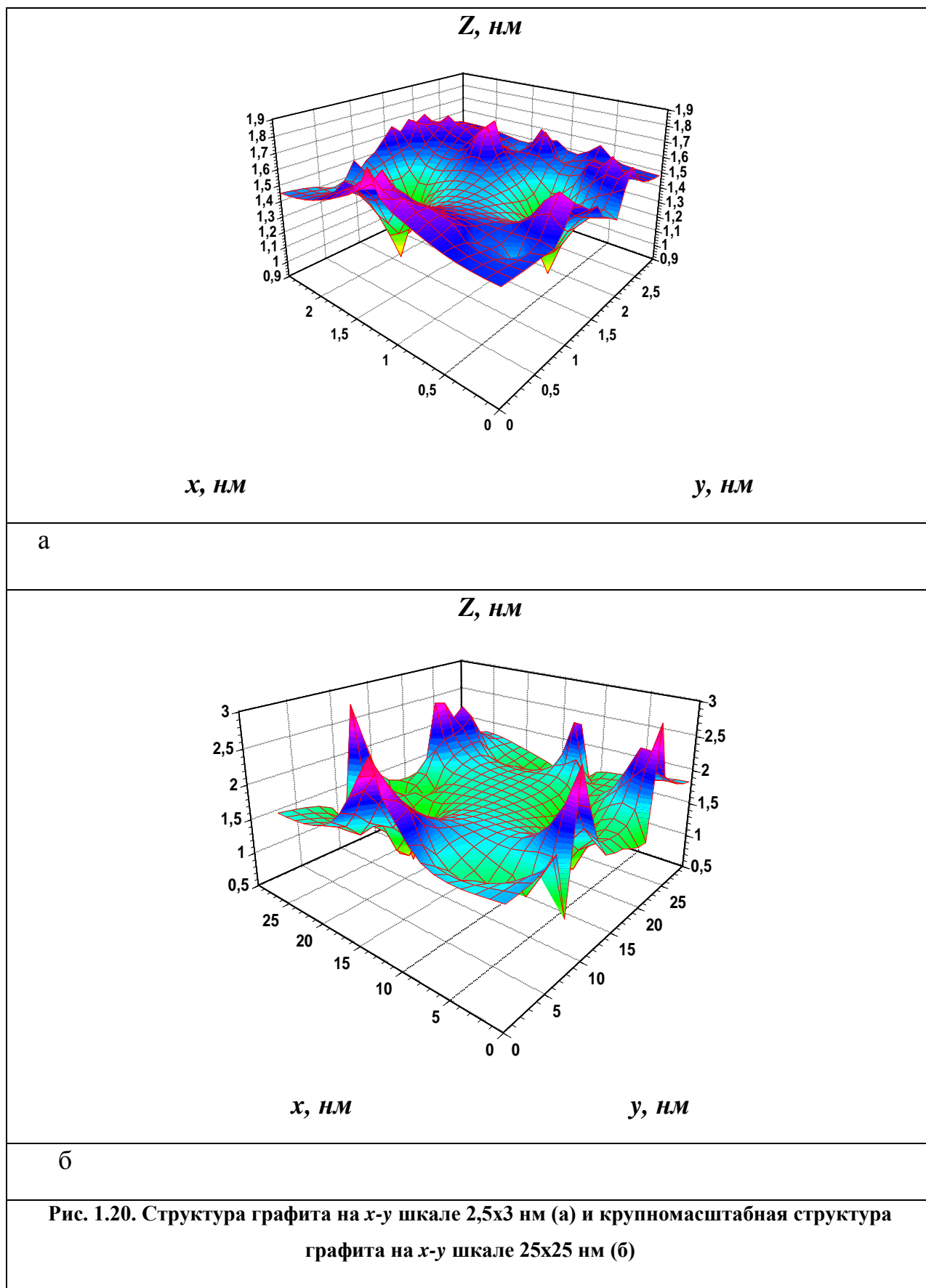


Рис. 1.19. Наномасштабная структура высокоориентированного графита на x - y шкале 0,4х0,45 нм

При увеличении масштабирования в плоскости x - y (рис. 1.20а) перепад высот в верхнем полупространстве составляет около 0,2 нм, а в нижнем полупространстве по соседству со вторым слоем гексагональной сетки графита доходит до значений 0,4-0,5 нм. При дальнейшем увеличении масштабирования в плоскости x - y до 25х25 нм (рис. 1.20б) перепад высот в верхнем полупространстве составляет около 0,8–1 нм, а в нижнем полупространстве по соседству со вторым слоем гексагональной сетки графита доходит до значений 1-1,1 нм.

Несоответствие масштабов первичной структуры (периода решетки) в плоскостях, касательных к поверхности каждого из кристаллических слоев, приводит к появлению нормальных к этой поверхности напряжений вблизи границы кристалла. Эти силы, действующие как в вертикальном, так и в горизонтальном (то есть параллельно макроскопической поверхности образца) направлении могут при относительно низком уровне флуктуаций реализовать некоторое равновесное состояние.



Это равновесное состояние должно иметь определенную глубину вертикальной модуляции поверхности кристалла, чтобы совместить масштабы

на поверхности и в объеме. Очевидно, формирование пространственной модуляции поверхностного слоя происходит в условиях воздействия более слабого физического механизма, поэтому роль флуктуаций, сопровождающих этот процесс, может оказаться существенной. В некоторых случаях флуктуации могут сорвать вторичную неустойчивость и глубокая вертикальная модуляция поверхности может и не реализоваться.

Эти данные можно попытаться привлечь для объяснения природы образования фуллеренов – сфероидальных молекул из атомов углерода. Гигантский фуллерен был заснят на видео исследователями из Rice University где, собственно, фуллерены были впервые обнаружены [44]. Авторы придерживаются модели shrink-wrapping, согласно которой фуллерены образуются из нестабильных деформированных листов графита.

Такие листы, содержащие несколько тысяч атомов углерода, сворачиваются в крупные замкнутые образования (hot giants), которые впоследствии распадаются на устойчивые молекулы фуллеренов – C_{60} , C_{70} и др. До сих пор такая картина формирования фуллеренов подтверждалась только компьютерными расчетами.

Эти данные можно попытаться привлечь для объяснения природы образования фуллеренов – сфероидальных молекул из атомов углерода. Гигантский фуллерен был заснят на видео исследователями из Rice University где, собственно, фуллерены были впервые обнаружены [44]. Авторы придерживаются модели shrink-wrapping, согласно которой фуллерены образуются из нестабильных деформированных листов графита. Такие листы, содержащие несколько тысяч атомов углерода, сворачиваются в крупные замкнутые образования (hot giants), которые впоследствии распадаются на устойчивые молекулы фуллеренов – C_{60} , C_{70} и др. До сих пор такая картина формирования фуллеренов подтверждалась только компьютерными расчетами. Команде ученых из Rice University и Sandia National Laboratory удалось заснять

видео, демонстрирующее, как «гигантские» фуллерены из более чем 2000 атомов постепенно уменьшаются в размерах. Видео было получено при помощи просвечивающего электронного микроскопа. Наши результаты возможно привлечь для объяснения начальной стадии процесса свертывания углеродного листа графита, за счет наблюдаемого перепада высот в положении атомов углерода даже в условиях атомарно чистой поверхности графита, и увеличения этого перепада в случае наличия соседних атомов С и вследствие этого повышенной вероятности образования связей С-С при сближении краев листа графита с последующим формированием гигантского фуллерена $C_{100-120}$.

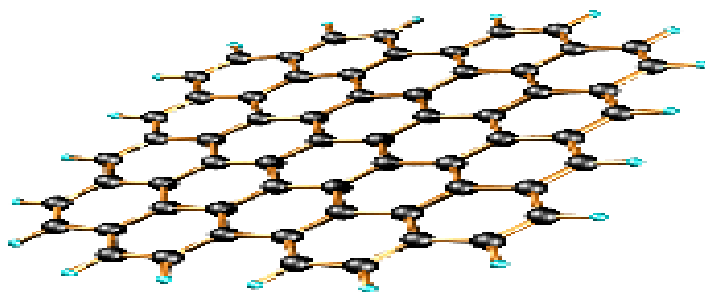


Рис. 1.21. Фрагмент графена — материала толщиной в один атом углерода

Графен (graphene) – это новый материал, сверхгигантская молекула, практически двухмерная, близкий родственник нанотрубок и фуллеренов [45]. В отличие от них, все атомы углерода в графене лежат в одной плоскости (рис. 1.21). Впервые удалось отделить атомарный слой от кристалла графита. При этом отделенные атомы сохранили связь друг с другом, образовав «заплатку» из ткани, толщиной в один атом.

Графен отличается высокой прочностью, эластичностью и отличной электропроводностью.

Анализ кинетических эффектов взаимодействия решеточного газа с металлом указывает на самоорганизацию в системах. При степени нелинейности выше квадратичной возникает неустойчивость

термодинамической ветви, приводящая к набору стационарных диссипативных структур. Теория диссипативных структур позволяет объяснить механизмы возникновения упорядоченных состояний в открытых неравновесных системах.

Кристалл, являясь трансляционно-инвариантной системой атомов, представляет собой пример диссипативной структуры. Для анализа изменения состояния кристалла при его трансформации в ходе фазовых превращений можно применить модель формирования регулярных структур в кристаллах с диссипацией. Кристаллическая решетка может сформироваться в результате одного из описанных выше процессов (кристаллизация и т. д.), обусловленных первичной неустойчивостью с насыщающей нелинейностью. Эта нелинейность обусловлена отклонением от положения равновесия атомов кристалла за счет преобладающих двухчастичных взаимодействий (рис. 1.11). На стадии первичной неустойчивости процесс формирования периодической структуры практически завершается, а затем происходит сужение спектра возмущений из-за нелинейного механизма конкуренции возмущений. В такой системе присутствуют взаимодействия, проявляющие себя при завершении процесса построения первичной структуры. Эти взаимодействия могут описываться вторичной неустойчивостью, которая появляется на промежуточной или заключительной стадии процесса формирования первичной структуры (например, за счет термических флуктуаций), изменяя ее симметрию. Это дает основания рассматривать процесс их возникновения как вынужденное нарушение симметрии. Такие процессы обычно реализуются в средах с поглощением или с потерями на излучение энергии, где вне узкого интервала волновых чисел возмущения эффективно подавляются, при этом возникающие регулярные структуры можно считать диссипативными. В средах с кубической нелинейностью, наиболее характерных для систем рассматриваемого типа, вторичные процессы носят характер модуляционных неустойчивостей диссипативного типа. Анализ развития и насыщения таких неустойчивостей существенно облегчается из-за наличия малого параметра – отношения амплитуд вторичной структуры (модуляции) к амплитуде первичной. Как и в

рассмотренном ранее случае образования самоподобных структур на поверхности графита, эволюционное уравнение в средах с преимущественной кубической нелинейностью, описывающее формирование пространственных структур, запишем в виде:

$$\hat{E}_k a_k \equiv \frac{\partial a_k}{\partial t} + \varepsilon(k) a_k = \iiint d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_3 a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_3} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) [V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} + \alpha S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}] + f_k, \quad (1.1)$$

где a_k – Фурье-образ возмущений. Матричные элементы взаимодействия пространственных мод $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}$ и $S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}$ определяются видом взаимодействия возмущений в системе и отвечают за формирование первичной структуры кристалла и её модуляции – вторичной фазы (при малых α). Предположим, что такой процесс происходит при образовании предпороговых структур при полиморфных превращениях. Величина $\varepsilon(\mathbf{k})$ имеет локальные максимумы вблизи $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{0i}$ ($i=1, 2, \dots$) и быстро убывает при удалении от этих точек причем, если волновые векторы \mathbf{k} заметно отличаются от \mathbf{k}_{0i} , то $\varepsilon(\mathbf{k}_{0i}) < 0$, что определяет сильное подавление таких возмущений, например, за счет эффектов выноса энергии фононами из области взаимодействия при полиморфных превращениях. Однако этого мало для формирования пространственной структуры. Выбор системой пространственной ориентации происходит за счет наличия у функций пропорциональных V и S (или у соответствующего интеграла – потенциала Ляпунова, если последний существует) локальных минимумов в этих направлениях (точнее, для определенной симметрии связанных группировок обратных векторов решетки). Величины $|\mathbf{k}_{0i}|^{-1}$ отвечают минимумам потенциала взаимодействия отдельных атомов, а $\max \varepsilon(k_{0i})/V$ определяет плотность среды. Линейный оператор \hat{E}_k определяет выбор вида спектра в \mathbf{k} -пространстве, заданный типом двухчастичного взаимодействия, и определяет характерные значения длин волновых векторов (обратных характерному размеру) среды, обусловленные балансом сил притяжения и отталкивания при двухчастичном взаимодействии. Собственные значения оператора и длины собственных волновых векторов определяются как $\varepsilon(\mathbf{k}_{0i})$ и

$|\mathbf{k}_{0i}|$, соответственно. Нелинейные слагаемые, пропорциональные V и S соответственно, позволяют учесть основные многочастичные взаимодействия, а именно взаимодействия ближайших соседей при трансформации структуры. По существу, практически не изменяя характерных равновесных размеров между узлами – атомами (и, тем самым длин собственных векторов $|\mathbf{k}_{0i}|$), нелинейные слагаемые, пропорциональные V и S , определяют их ориентацию, то есть формируют пространственную периодическую структуру. Матричный элемент $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3}$ определяет характеристики элементарной ячейки в объеме кристалла. Эффекты на границе определяются поправкой $\alpha S_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3}$, где α – коэффициент, характеризующий отношение поверхностных сил к силам объемного характера, а $S_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3}$ – матричный элемент, учитывающий наличие границы.

При достижении спектральными амплитудами величин $\varepsilon_1/\min V$, где $\varepsilon_1 = \varepsilon(\mathbf{k}_{0i})$, влияние на эволюцию системы более слабого физического механизма, обусловленного наличием границы, возрастает. При достижении интенсивности первичной структурой некоторых критических значений возникает вторичная неустойчивость модуляционного типа. В таком случае должны существовать зависящие от $|a_k|^2$ характерные параметры порядка R и их критические значения R_{cr} . Величина превышения порога вторичной неустойчивости $\varepsilon_2 = (R_{2\max} - R_{2cr})/R_{2cr}$ ($R_{2\max}$ соответствует стационарному состоянию при $\alpha=0$) определяет характерные времена развития вторичного процесса и пространственные масштабы модуляции первичной структуры.

Подобно максимумам вторичной неустойчивости, расположена система собственных волновых векторов прямой решетки с коэффициентом подобия $\varepsilon_2 = (R_{2\max} - R_{2cr})/R_{2cr}$. Это приводит к значению коэффициента подобия, пропорциональному (ε_2^{-1}) для первичной и вторичной структур, характеризующих, например, полиморфное превращение типа ГПУ \rightarrow ОЦК.

Так, в цирконии происходит переход от структурного типа A3 к структурному типу A2 с изменением симметрии решетки: $P6/mmc \rightarrow Im3m$.

Эволюция неустойчивости первичной решетки кристалла приводит к регулярному крупномасштабному смещению атомов из положений, характерных для исходной совершенной решетки. В зонах наибольшего отклонения атомов происходит пространственный сдвиг атомных рядов. Амплитуда модуляции первичной структуры пропорциональна ε_2 . При рассматриваемых превращениях (с образованием предпороговых структур) отношение параметра элементарной ячейки кристалла и характерной крупномасштабной атомной сетки порядка 10^{-3} [46]. Соответственно, получим оценку для $\varepsilon_2 \sim 10^{-3}$.

Вследствие этого следует предполагать, что характерное время формирования предпороговых структур в 10^3 раз превышает время формирования регулярной атомной решетки. Появление нового масштаба времен, большего по сравнению с характерными временами жизни фононов, качественно совпадает с основным результатом, полученным с учетом эффектов внутримодовых и межмодовых ангармонизмов.

В двумерном случае моделирование мартенситных превращений при переходе кубической структуры в тетрагональную дает неплохое согласие расчетных и экспериментальных результатов [47]. Использовали значение $\varepsilon_2 = 10^{-3}$ (рис.1.22).

Такие малые значения $\varepsilon_2 \sim 10^{-3}$ удовлетворительно согласуются с полученным малым значением индекса кроссовера, контролирующего процесс смены одной критической асимптотики другой при граничной размерности параметра порядка $n=3$ для структурных фазовых переходов кубических кристаллов.

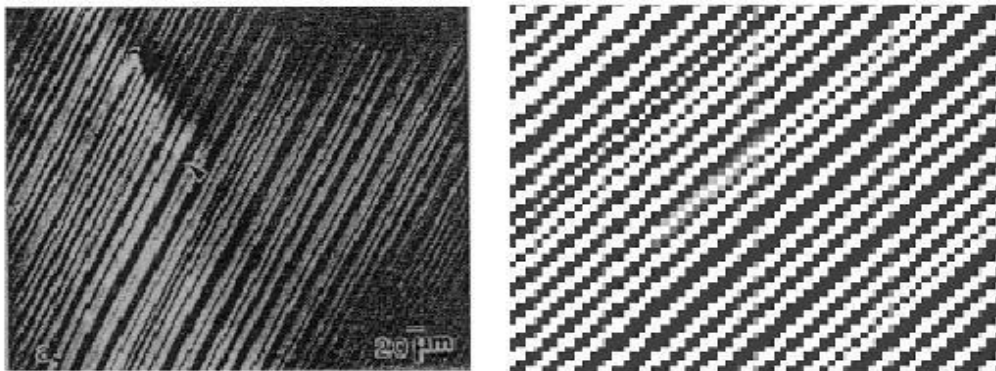


Рис. 1.22. Сравнение наблюдаемой микроструктуры (слева) и численного моделирования (справа) InTi (превращение кубическая → тетрагональная)

Решаемые проблемы возникают при переходе к структуре 200 x 200 mesh (рис. 1.23).

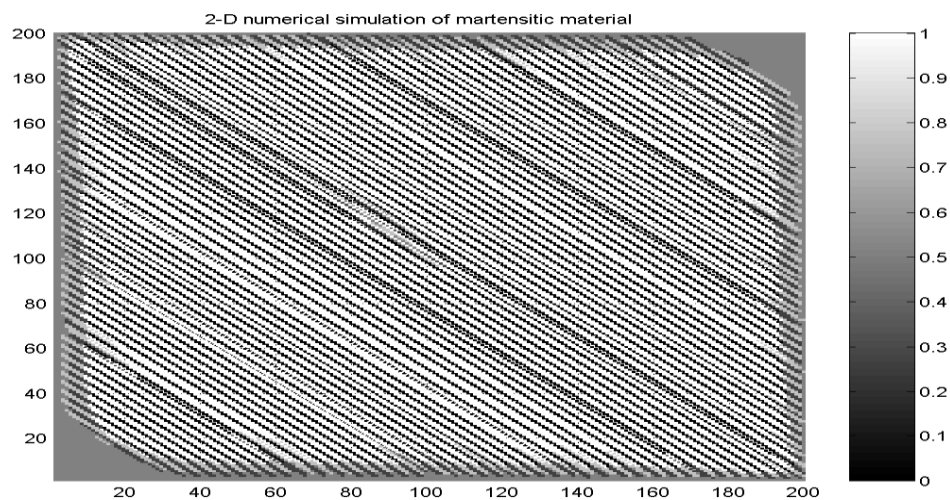


Рис. 1.23. Двойниковая ламинатная структура (превращение кубическая → тетрагональная)

§ 1.3. Аллотропические модификации циркония

*Просто невероятно,
как сильно могут повредить правила,
едва наведешь во всем
слишком строгий порядок.
Г. Лихтенберг, философ*

В цирконии реализуются три основных фазовых состояния в зависимости от температуры и давления: низкотемпературная аллотропическая модификация циркония (α -фаза) имеет ГПУ-структуру (плотность упаковки 0,7405), высокотемпературная модификация циркония (β -фаза) – ОЦК-решетку (плотность упаковки 0,6802), фаза высокого давления (ω -фаза) имеет простую гексагональную решетку (плотность упаковки 0,6046) (табл.1.6, рис. 1.24) [48–57].

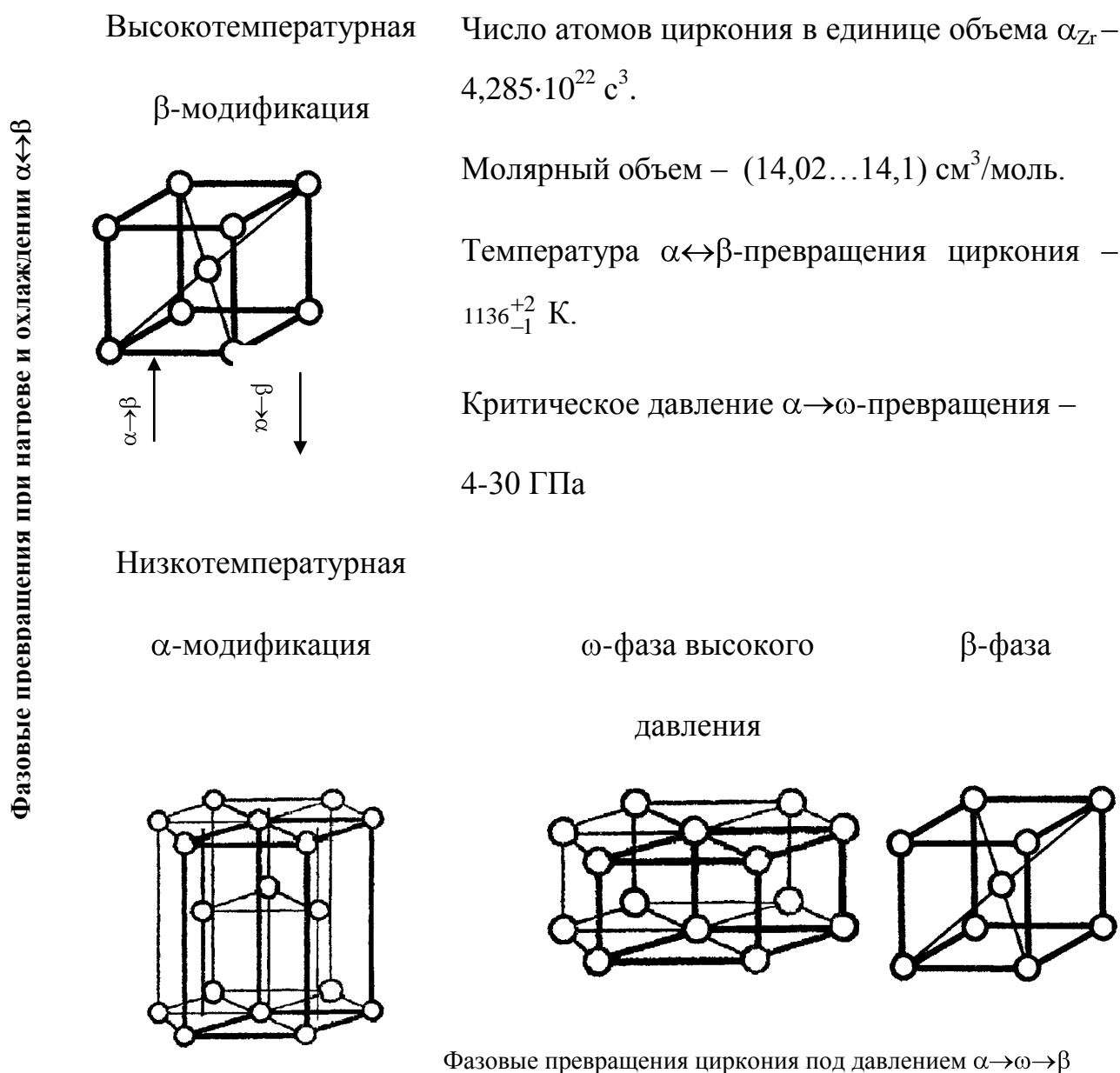
Таблица 1.6. Геометрические параметры трёх модификаций циркония

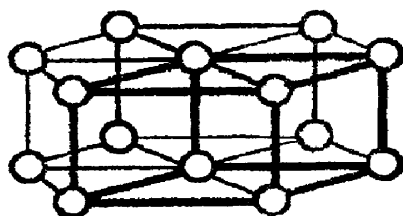
Модификация	Тип решетки	Пространственная группа	Число атомов на ячейку	Параметры решетки
β	ОЦК - A_2	$Im \bar{3} m$	2	$a_0=0,361$ нм, (1143 К)
α	ГПУ - A_3	$P6_3/mmc$	6	$a_0=0,3231$ нм, $c_0=0,5148$ нм, $c_0/a_0=1,593$; (298 К)
ω	ПГ - A_f	$P6/mmm$	3	$a=\sqrt{2}a_0$, $c=\sqrt{3}a_0 / 2$ (a_0 - параметр решетки β -фазы)

Критическое давление $\alpha \rightarrow \omega$ -превращения при гидростатическом сжатии при комнатной температуре около 4 ГПа. Критическое давление $\omega \rightarrow \beta$ -превращения при гидростатическом сжатии при комнатной температуре около

30 ГПа. Число атомов циркония в единице объема $\alpha_{Zr} - 4,285 \cdot 10^{22} \text{ см}^3$. Молярный объем – $(14,02-14,1) \text{ см}^3/\text{моль}$ (рис.1.24).

При фазовом превращении $\beta \rightarrow \alpha$ соблюдается ориентационное соотношение Бюргерса: $\{011\}_\beta \parallel (0001)_\alpha$ и $\langle \bar{1}11 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$. Зарождающаяся α -фаза имеет форму пластин (плоскость габитуса α -пластин с некоторым разбросом близка к $\{111\}_\beta$).





ω -фаза (состояние циркония при температуре 200 К и ниже)

Рис. 1. 24. Фазовые превращения в Zr в зависимости от давления и температуры

Превращение $\beta \rightarrow \alpha(\alpha')$ в цирконии и циркониевых сплавах может быть представлено как кооперативное смещение плоскостей $\{110\}$ в направлении $[110]$ с сопутствующим поворотом решетки вокруг $[\bar{1}10]$ и деформацией решетки. При $\beta \rightarrow \alpha$ превращении удельный объем циркония увеличивается на $\sim(0,6-0,67) \%$.

Из установленного Бюргерсом ориентационного соотношения между решетками β - и α -фаз следует, что монокристалл β при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ может образовать 12 вариантов различным образом ориентированных кристаллов α . Монокристалл α при обратном превращении может образовать 6 вариантов различным образом ориентированных кристаллов β . Исходя из этого, при двойном фазовом превращении ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$) можно ожидать 72 варианта ориентации конечного зерна по отношению к исходному. Однако не все из вариантов могут реализоваться. В цикле $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ теоретически возможны 57 вариантов геометрически различных ориентировок конечного зерна α по отношению к исходному.

В цикле $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ теоретически возможна 41 геометрически различная ориентировка конечного зерна β по отношению к исходному. На практике на монокристалле циркония при двойном превращении ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$) из всех возможных вариантов реализуется только один. При $\beta \rightarrow \alpha$ превращении удельный объем циркония увеличивается на $\sim(0,6 \dots 0,66) \%$.

На рис. 1. 25 показана ОЦК-решетка с выделенной в ней искаженной гексагональной ячейкой.

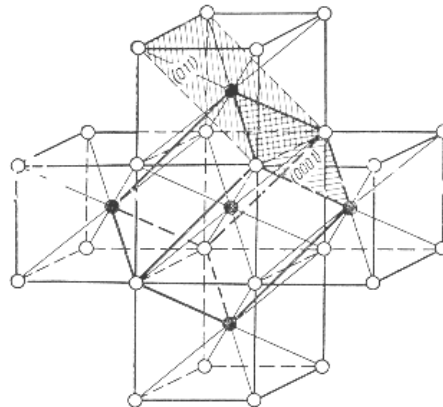


Рис. 1.25. Положения атомов в фазе α -циркония по отношению к положению атомов в фазе β -циркония

Для подбора деформации, которая превращает одну решетку в другую, при рассмотрении мартенситного превращения в цирконии вначале проводится сравнение решетки ОЦК и ГПУ фаз. Плоскость $(011)_{\beta}$ представляет базисную плоскость искаженной гексагональной ячейки, а плотноупакованные направления $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, лежащие в этой плоскости, соответствуют плотноупакованным направлениям $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ в гексагональной решетке. Это дает четыре из шести направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ в гексагональной решетке.

Остальные два направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ получаются из ребер ОЦК-решетки, т. е. из направлений $[100]$ и $[\bar{1}00]$ (рис. 1.26). В случае идеальной ГПУ-решетки размеры такой гексагональной ячейки могут быть приведены в соответствие с параметрами β -фазы путем сжатия приблизительно на 10 % вдоль направления $[100]_{\beta}$, которое превращается в $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$, расширения приблизительно на 10 % вдоль $[01\bar{1}]_{\beta}$, которое превращается в $[0\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$, и расширения на 2 % вдоль $[011]_{\beta}$, которое превращается в $[0001]_{\alpha}$.

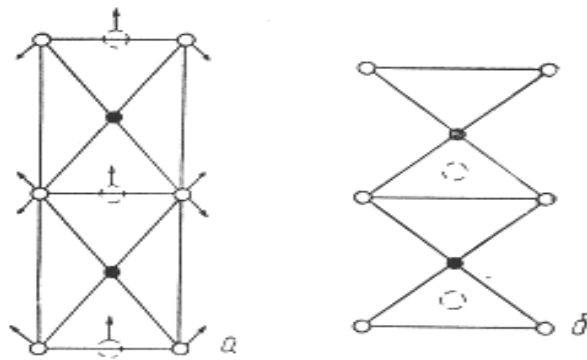


Рис. 1.26. Сдвиг атомов на плоскости $\{110\}_\beta$ (а) при переходе от β к α с плоскостью (0001) (б)

Таким образом, основные деформации решетки β -фазы при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении – расширение на 2 % вдоль направления $[011]_\beta$, которое становится $[0001]_\alpha$, расширение на 10 % вдоль $[0\bar{1}1]_\beta$, которое становится $[0\bar{1}10]_\alpha$, и сжатие на 10 % вдоль $[100]_\beta$, которое становится $[2\bar{1}10]_\alpha$.

Для полной подгонки ГПУ-решетки в дополнение к чистому сдвигу требуются дополнительные повороты. Поскольку ось поворота перпендикулярна плоскости $(011)_\beta$, которая становится плоскостью базиса мартенсита, эти две плоскости остаются строго параллельными друг другу. Поворот отклоняет направление $[100]_\beta$ приблизительно на 3° от направления $[2\bar{1}10]_\alpha$, которому оно отвечает в решетке α -фазы. Соответствующие плотноупакованные направления, т. е. $\langle 111 \rangle_\beta$, расходятся приблизительно на $2,5^\circ$.

Процесс зарождения и роста α -фазы при охлаждении из области β -фазы был исследован методом высокотемпературной металлографии.

Первые кристаллы α -фазы возникают непосредственно у границ исходного β -зерна, что свидетельствует о наличии в этих областях кристаллической решетки несовершенств, которые способствуют образованию новой фазы.

Таблица 1.7. Смещения и деформации решетки при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении в цирконии

Компоненты превращения	$\beta \rightarrow \alpha(\alpha')$
Относительное смещение $\{110\}$ в направлении $[110]$	0,168 $[\bar{1}\bar{1}0]$
Деформация вдоль $[001]_{\beta}$	-12,2
Деформация вдоль $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$	+7,5
Деформация вдоль $[\bar{1}10]_{\beta}$	-0,3

Превращение $\alpha \rightarrow \beta$ происходит с небольшим уменьшением удельного объема $-0,666\%$. Величина внутренних напряжений, возникающих при превращении, невелика. Для железа – это 380 МПа, для титана около 3 МПа. Деформационный наклеп, обусловленный $\alpha \rightarrow \beta$ переходом, способен вызвать процесс рекристаллизации.

Небольшой объемный эффект превращения и близкое ориентационное и размерное соответствие кристаллических решеток α - и β -циркония облегчают перестройку из одной фазы в другую, существенно снижая барьер, который надо преодолеть для начала перехода. Это приводит к тому, что прямое превращение начинается при небольшом переохлаждении.

Из-за малого выигрыша в свободной энергии $\beta \rightarrow \alpha$ превращение в некоторых β -стабилизированных циркониевых сплавах происходит относительно медленно. Рост зерен в α -цирконии происходит очень медленно. Напротив, с переходом в β -состояние отмечается резкое ускорение роста зерен.

Если эти ориентационные соотношения определяют ориентации зерен, появляющихся после превращения, то тогда можно предсказать не только, какие ориентации можно ожидать после заданного числа превращения, стартуя с заданной структуры, но также и их будущее возможное соотношение. Эти предсказанные результаты можно затем сравнить с наблюдаемой текстурой,

чтобы получить информацию о правильности предположения, что ориентационные соотношения определяют вновь возникшие ориентации.

Возможные варианты преобразования кристаллографических ориентаций, которые имеют место при одном или двойном превращении, не зависят от исходного ОЦК- или ГПУ-состояния. ГПУ-решетка может превратиться в шесть вариантов ОЦК-решетки. Это происходит вследствие того, что три направления $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ в плоскости (0001) лежат под углом 60° , в то время как два направления $\langle 111 \rangle$ лежат под углом в $70^\circ 32'$. В силу этого, когда плоскость (0001) становится плоскостью $\{110\}$, только одно из трёх направлений $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ может стать направлением $\langle 111 \rangle$, в то время как другое направление $\langle 111 \rangle$ лежит в стороне от другого направления $\langle 1\bar{1}20 \rangle$. Это представлено на рис. 1.27, на котором изображена плоскость (0001) ГПУ-решетки; AA , BB и CC – это три направления $\langle 1\bar{1}20 \rangle$, которые могут стать направлениями $\langle 111 \rangle$. Другие возможные варианты направления $\langle 111 \rangle$ показаны другими линиями. Итак, если A станет одним из $\langle 111 \rangle$ направлений, то либо A_1 , либо A_2 станет другим направлением $\langle 111 \rangle$ в этой плоскости. Если возможность этого определяется ориентационными законами, то в равной степени возможны все шесть вариантов превращения.

Так как существует шесть плоскостей $\{110\}$, то есть шесть возможных вариантов ориентации плоскости (0001) после превращения, и в каждой из них есть любая из возможных пары направлений $\langle 1\bar{1}20 \rangle$, на каждое из двух направлений $\langle 111 \rangle$ в исходной плоскости $\{110\}$. Возможные варианты ориентации представлены на рис. 1.28, который является стандартной стереографической проекцией для кубической решетки, на которой представлены оси второго порядка $\langle 110 \rangle$ и оси третьего порядка $\langle 111 \rangle$. Для выбранного направления $\langle 110 \rangle$, обозначенного как направление A , плоскость, соответствующая большой окружности XCY , становится базисной плоскостью. Каждое из шести направлений $\langle 1\bar{1}20 \rangle$, таким образом, даёт по две

гексагональные ориентации. Таким образом, может появиться 12 равновероятных гексагональных ориентаций.

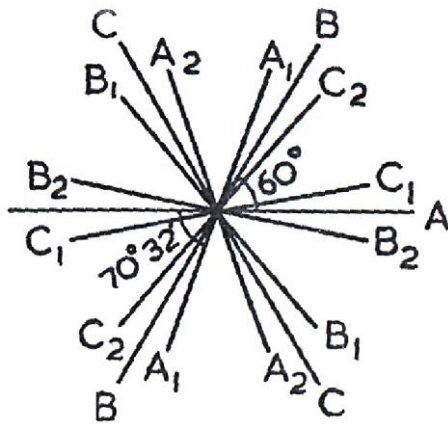


Рис. 1.27. Возможные ориентации в ГПУ структуре после одного превращения

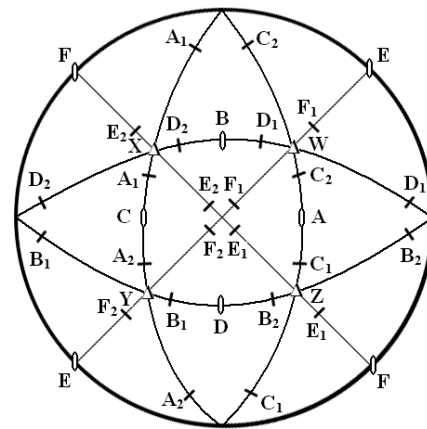


Рис. 1.28. Стереографическая проекция возможных ориентаций в ОЦК структуре после одного превращения

Рассмотрим кристаллографические ориентации, которые могут появиться после двойного превращения, начиная от гексагональной решетки. Так как после первого превращения возможны шесть вариантов ориентации кубической решетки и каждый из них имеет по двенадцать возможных вариантов ориентаций гексагонального кристалла, то в общем случае получается 72 варианта возможных ориентаций. При этом не все они обязательно разные, так как одна гексагональная ориентация может возникнуть от более чем одной заданной кубической ориентации. Так, исходная ориентация может появиться от любой из шести кубических ориентаций и, таким образом, будет в 6 раз вероятнее, чем ориентация, полученная только одним путём.

Для того чтобы оценить число одинаковых путей, рассмотрим стереографическую проекцию с полюсом в центре плоскости (0001) и со всеми возможными $\{110\}$ полюсами после двойного превращения. Полный анализ показал, что может возникнуть 57 возможных ориентаций. Подобный анализ можно провести также для возможных ориентаций, которые могут появиться после двойного превращения, начиная от ОЦК структуры. Полный анализ дает

34 ориентации, которые могут возникнуть. Их связь с исходными ориентациями и их относительная вероятность представлены в табл. 1.8.

Таблица 1.8. Возможные ориентации после превращения ГПУ-структуры

Категория	Число возможных ориентаций	Число путей с одинаковым конечным состоянием	Общее число путей	Примечания
1	1	6	6	Возвращается к ориентации исходного гексагонального кристалла
2	2	3	6	$(0001) \parallel^I$ исходной (0001) , $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ под $10^\circ 32'$
3	6	2	12	Одно из исходных направлений $\langle 1\bar{1}20 \rangle \parallel^I$ одному из исходных направлений $\langle 1\bar{1}20 \rangle$, (0001) под 60° к исходной (0001)
4	36	1	36	(0001) под 60° к исходной (0001)
5	12	1	12	(0001) под 90° к исходной (0001)
Итого	57		72	

Моделирование $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращения позволяет представить исходную и конечную решетки в следующем виде (рис.1.29). Приведенные сведения об изменении ориентации кристаллов при превращениях свидетельствуют, что образец быстро теряет любую исходную предпочтительную ориентацию.

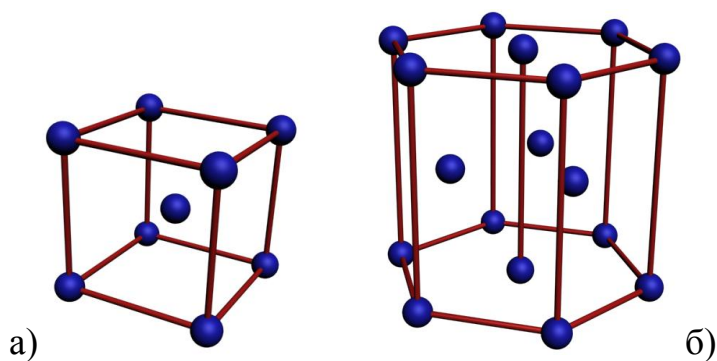


Рис. 1.29. Моделирование $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращения: ОЦК-ячейка (а); ГПУ-ячейка (б)

Далее для получения ГПУ-решетки из ОЦК нужно создать конструкцию из минимального числа ОЦК-ячеек, которые необходимы для получения в ней ГПУ-ячейки.

Для получения правильной ГПУ-решетки из ОЦК необходимо применить деформацию к ОЦК-ячейкам: сжатие на 10 % вдоль направления $[100]_{\beta}$, расширение на 10 % вдоль $[01\bar{1}]_{\beta}$ и расширение на 2 % вдоль $[011]_{\beta}$ (рис.1.30).

По этим направлениям была задана деформация и построен вектор сдвига (рис.1.30).

Данный вектор, если его повернуть на 3° , лежит в плоскости (112) .

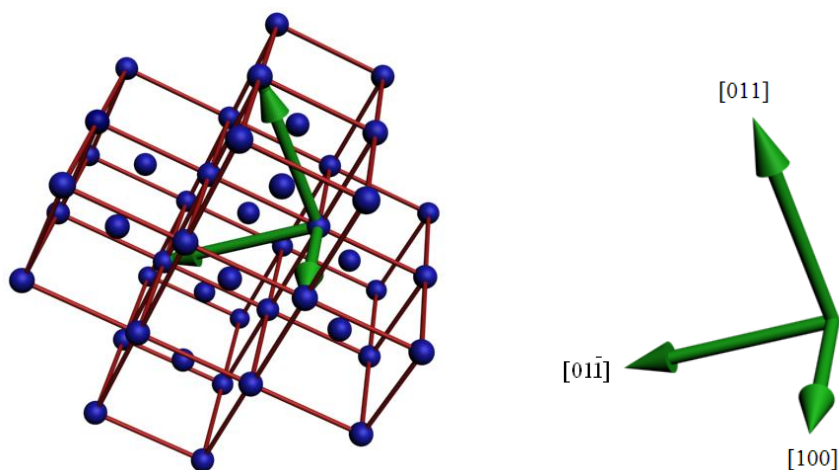


Рис. 1.30. 10 ячеек ОЦК с указанием направлений сдвига

Это согласуется с представлениями Бюргерса о механизме $\beta \rightarrow \alpha$ превращения.

По Бюргерсу $\beta \rightarrow \alpha$ превращение в цирконии происходит путем сдвига по плоскостям $\{112\}$ в направлении $[1\bar{1}]$, приводя к одинаковому удлинению в двух направлениях и сжатию в третьем. Величина сдвига равна 0,22;

направление сдвига $[1\bar{1}]$ параллельно $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ в образующейся при превращении α -фазе. Деформацию применяют к нескольким ячейкам ОЦК.

Таблица 1.9. Вероятности возможных ориентаций после двойного превращения ОЦК

Категория	Число ориентаций	Число путей с одинаковым конечным состоянием	Общее количество путей	Примечания
1	1	12	12	Ориентация исходного ОЦК кристалла
2	12	2	24	Исходная ориентация, повернутая на 60° относительно $\langle 110 \rangle$
3	4	3	12	Исходная ориентация, повернутая на $70^\circ 32'$ относительно $\langle 110 \rangle$
4	12	1	12	Исходная ориентация, повернутая на $10^\circ 32'$ относительно $\langle 110 \rangle$
5	12	1	12	Исходная ориентация, повернутая на $40^\circ 28'$ относительно $\langle 110 \rangle$
Итого	41		72	

Таблица 1.10. Влияние двойного превращения на ориентацию гексагональных кристаллов

Ориентация	Доля кристаллов после двойного превращения, %	Доля кристаллов после двух двойных превращений, %
Кристаллы, возвратившиеся к первоначальной ориентации	8,3	2,4
Кристаллы с ориентацией	16,7	4,2

$[0001] \parallel [0001]_{\text{исх}}$		
Кристаллы с ориентацией $\langle 1\bar{1}20 \rangle \parallel \langle 1\bar{1}20 \rangle_{\text{исх}}$	13,9	3,7

На рис.1.31 представлена модель ячейки ГПУ с параметрами α -Zr после превращения из бета-области.

Многочисленные исследования, проведенные на цирконии различной чистоты, свидетельствуют, что с увеличением концентрации легирующих добавок и технологических примесей интервал $\alpha \rightarrow \beta$ превращения расширяется.

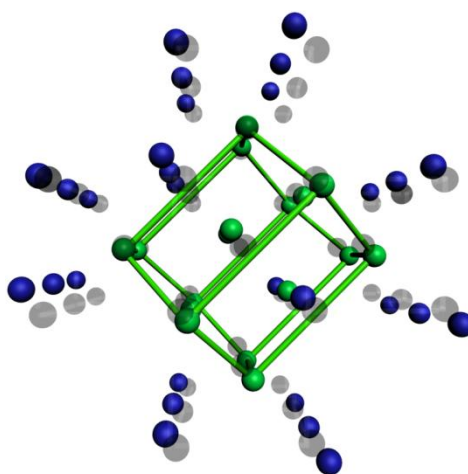


Рис. 1.31. ГПУ-ячейка после превращения

Для циркония, содержащего примеси, и циркониевых сплавов существует двухфазная ($\alpha + \beta$) область. Если в йодидном цирконии фазовое превращение происходит в очень узком интервале температур, то в магнийтермическом цирконии превращение значительно растягивается.

В чистом цирконии как обратное $\alpha \rightarrow \beta$ превращение при нагреве, так и прямое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ при охлаждении проходят до конца. Если при этом они и проходят через какие-то переходные фазы, то это не фиксируется. Иначе обстоит дело в сплавах системы Zr-Nb, в которых при закалке можно зафиксировать ряд метастабильных состояний: α' , β и ω . Тогда ω -фаза представляет собой фазу на пути от β к α (переходную или промежуточную).

§ 1.4. Влияние легирования на свойства Zr

Не все ври, что знаешь.

Дмитрий Фонвизин.

Сплавы циркония и процессы их формирования широко исследуются с применением различных методов, например [58-63]. Общее число публикаций перевалило за 40000. Некоторые диаграммы состояния, типичные для двойных сплавов циркония, приведены на рис.1.32. По мере удаления легирующих элементов от циркония в периодической системе растворимость их в α - и β -Zr обычно снижается.

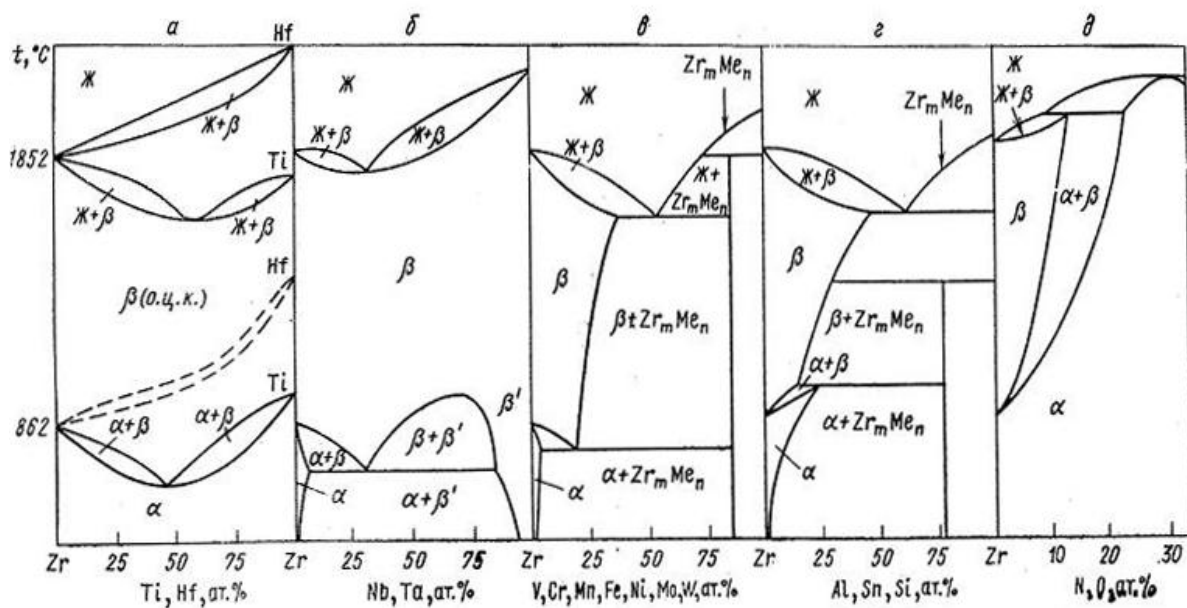


Рис. 1.32. Типы двойных диаграмм состояния сплавов циркония с переходными металлами (а, б, в) и элементами главных подгрупп (г, д)

Неограниченно растворимы в обеих модификациях циркония лишь его аналоги и ближайшие соседи по подгруппе – титан и гафний (рис.1.32а).

Из других соседей – тугоплавких металлов Va и VIa подгрупп, имеющих ОЦК-решетку, неограниченно растворимы в изоморфной им β -фазе циркония

лишь ниобий и тантал, атомные радиусы которых отличаются от радиуса циркония не более чем на 10 %; остальные тугоплавкие металлы, для которых это различие составляет 12-17 %, ограниченно растворимы как в α -Zr, так и в β -Zr. При этом тип диаграмм состояния изменяется от сравнительно простого – с монотектоидом (для ниобия и тантала) – до более сложного, характеризующегося наличием эвтектики, эвтектоида и промежуточных соединений, таких как V_2Zr ; Cr_2Zr ; Mo_2Zr ; W_2Zr (рис. 1.32б, в). Диаграммы состояния последнего типа характерны и для большинства других переходных металлов (Mn, Re, Fe, Co, Ni), у которых атомный радиус меньше, чем у циркония на 15–25 %.

Элементы главных подгрупп III-VI групп периодической системы образуют с цирконием диаграммы состояния либо перитектоидного типа (рис. 1.32г), либо перитектического типа (рис. 1.32д). Эти диаграммы характеризуются повышением температуры полиморфного превращения циркония и наличием большого числа промежуточных фаз. Например, в системе Zr-Al девять таких фаз. Легирование повышает прочностные свойства циркония как при нормальной, так и при высокой температуре, и получение циркониевых сплавов, обладающих достаточной прочностью, не представляет особо сложной задачи. Однако в результате легирования и повышения содержания примесей (O, N и др.) в процессе приготовления сплавов, при сварке и последующей термической обработке присущая чистому цирконию высокая коррозионная стойкость существенно снижается. Превращение $\beta \rightarrow \alpha$ в чистом цирконии происходит бездиффузионным путем с большой скоростью, и зафиксировать β -фазу даже при больших скоростях охлаждения не удастся. Температура превращения $\beta \rightarrow \alpha$ снижается в зависимости от скорости охлаждения (на 283–383 К при 3000–10000 град/с). В присутствии небольшого количества неметаллических или металлических примесей образуются игольчатые структуры α -фазы (обычно обозначаемые α' -фазами), служащие критерием наличия мартенситного превращения.

Зафиксировать β -модификацию циркония при комнатной температуре можно только путем легирования значительным количеством элементов, стабилизирующих β -фазу, обладающих большой растворимостью в β -Zr и параметрами решетки, близких к параметру решетки β -Zr. К таким элементам относятся Nb, Mo, Ta. При введении в сплав относительно небольших количеств указанных элементов или некоторых других (например, V, Re) сплавы, закаленные из β -области приобретают структуру метастабильной ω -фазы, являющейся переходной между β - и α -фазами. Напомним, метастабильная ω -фаза имеет гексагональную кристаллическую решетку. Старение циркониевых сплавов, имеющих метастабильные β - и ω -фазы, при температуре 523-873 К приводит к структурным преобразованиям, в результате которых возможно их превращение в α -фазу. Процесс этот сложен и может осуществляться путем превращения как $\beta \rightarrow \alpha$, так и $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$. При известных условиях возможно только частичное преобразование структуры $\beta \rightarrow \omega$. Если указанные превращения протекают не до конца, то тогда образуются гетерогенные структуры, обычно обладающие более высокими прочностными характеристиками. Последовательность процессов при распаде метастабильной β -фазы ниже 773-798 К можно описать схемой: $\beta_0 \rightarrow \beta_{\text{п}} + \omega \rightarrow \beta_{\text{п}} + \omega + \alpha \rightarrow \beta_{\text{р}} + \alpha$, где β_0 , $\beta_{\text{п}}$ и $\beta_{\text{р}}$ - β -фазы исходного, промежуточного и равновесного (β_{Nb}) составов. При температуре 823 К β -фаза непосредственно переходит в $\beta_0 \rightarrow \alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Nb}}$.

Закаленные сплавы со структурой α' в процессе последующего отпуска претерпевают распад, отвечающий равновесной диаграмме состояния, который при температурах α -области может быть представлен $\alpha' \rightarrow \alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Nb}}$.

На рис. 1.33 представлена диаграмма состояния системы Zr-Nb. Ниобий образует с β -Zr неограниченную область твердых растворов.

Так как температура эвтектоидного превращения относительно низкая, при охлаждении из области β -фазы возникают неравновесные структуры.

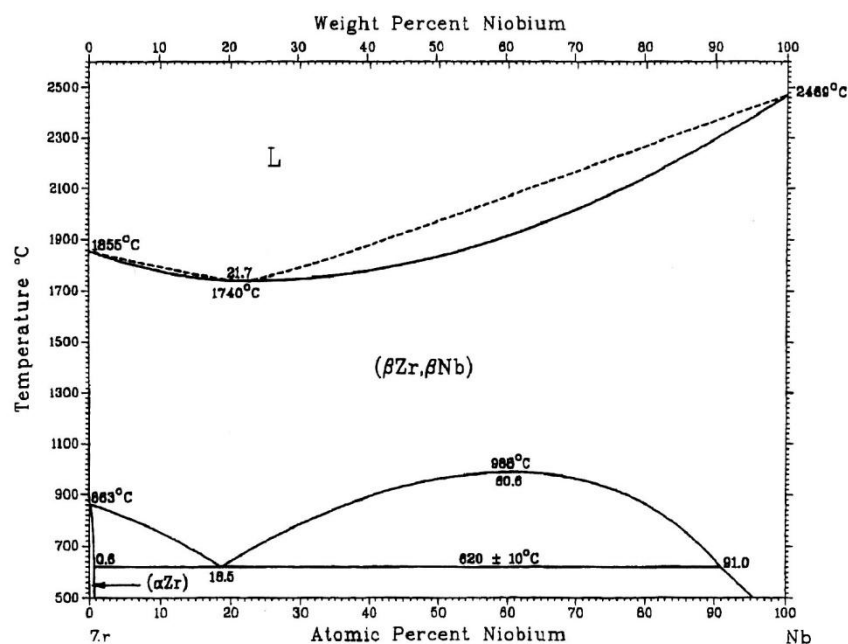


Рис. 1. 33. Диаграмма состояния сплава Zr-Nb

В результате легирования циркония ниобием упрочнение при кратковременных испытаниях при температуре 293 К достигает максимума при концентрациях 3–8 % Nb (рис. 1.34).

При 773 К максимальное упрочнение наблюдается в сплавах с 3–5 % Nb. Возрастание прочности при нормальной температуре обусловлено мартенситным превращением β-твердого раствора в α'-фазу, а при более высокой концентрации ниобия – образованием частиц ω-фазы.

С дальнейшим увеличением содержания ниобия фиксируется все большее количество β-фазы, и прочность снижается. В высокотемпературной β-области ниобий с цирконием образуют область неограниченных твердых растворов.

Так как температура монотектоидного превращения относительно низкая, при охлаждении из области β-фазы возникают неравновесные структуры.

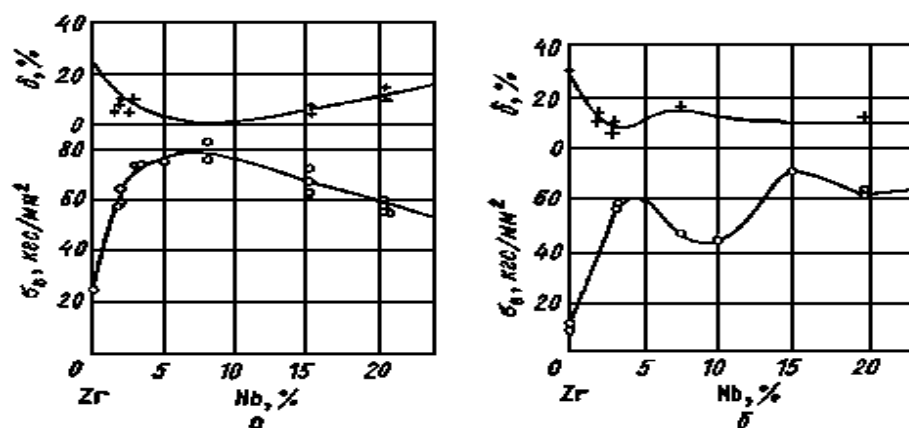


Рис. 1.34. Механические свойства сплавов системы Zr-Nb: а) холоднокатаный лист, отожженный в вакууме при 1025 К в течение 1,5ч б) закалка из β -области и последующий отпуск при 773 К в течение 24ч

При длительных испытаниях жаропрочные характеристики сплавов циркония с ниобием имеют сложную зависимость от состава (рис.1.35).

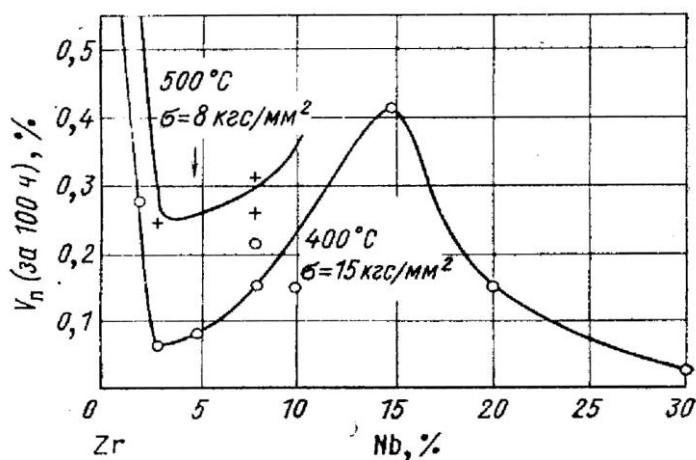


Рис. 1.35. Скорость ползучести сплавов Zr-Nb после закалки из β -области

На рис.1.36 представлены микроструктуры сплава Zr-1%Nb-O на основе магнийтермического циркония, отожженного в течение 2 часов при разных температурах.

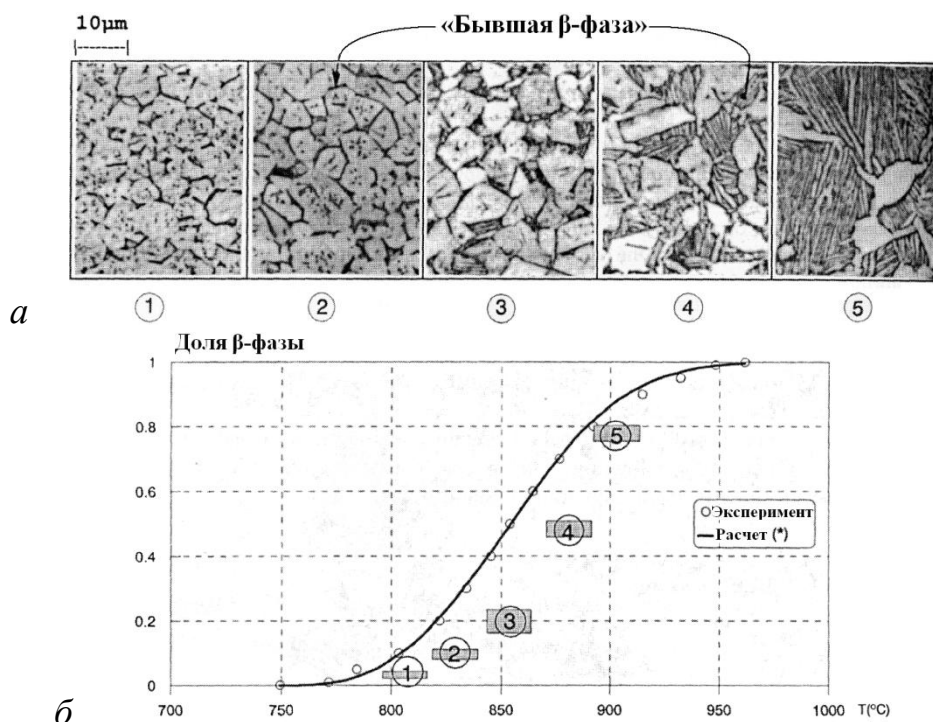


Рис. 1.36. Микроструктуры сплава Zr-1% Nb-O, отожженного в течение 2 ч при разных температурах (а). Доля β-фазы в квазиравновесных состояниях (б)

За два часа отжига не достигается состояния полного равновесия. Следовательно, доля α/β , измеренная по изображениям, несколько меньше, чем полученная из данных калориметрии.

Минимальной скоростью ползучести при 673–773 К обладают сплавы с 3–5 % Nb (сплавы мартенситного класса, у которых растворимость ниобия в α -Zr превышает предельную). Повышение длительной прочности у этих сплавов связано с наличием гетерогенной структуры, состоящей из α -твердого раствора с включениями дисперсных частиц β_{Nb} .

На рис. 1.37 представлена диаграмма состояния системы Zr-Sn.

Повышение прочности и соответствующее снижение пластичности в сплавах системы Zr-Sn обусловлено наличием гетерогенной структуры, состоящей из металлической матрицы на основе α -фазы и интерметаллидной фазы Zr_4Sn . Количество последней возрастает по мере увеличения концентрации олова.

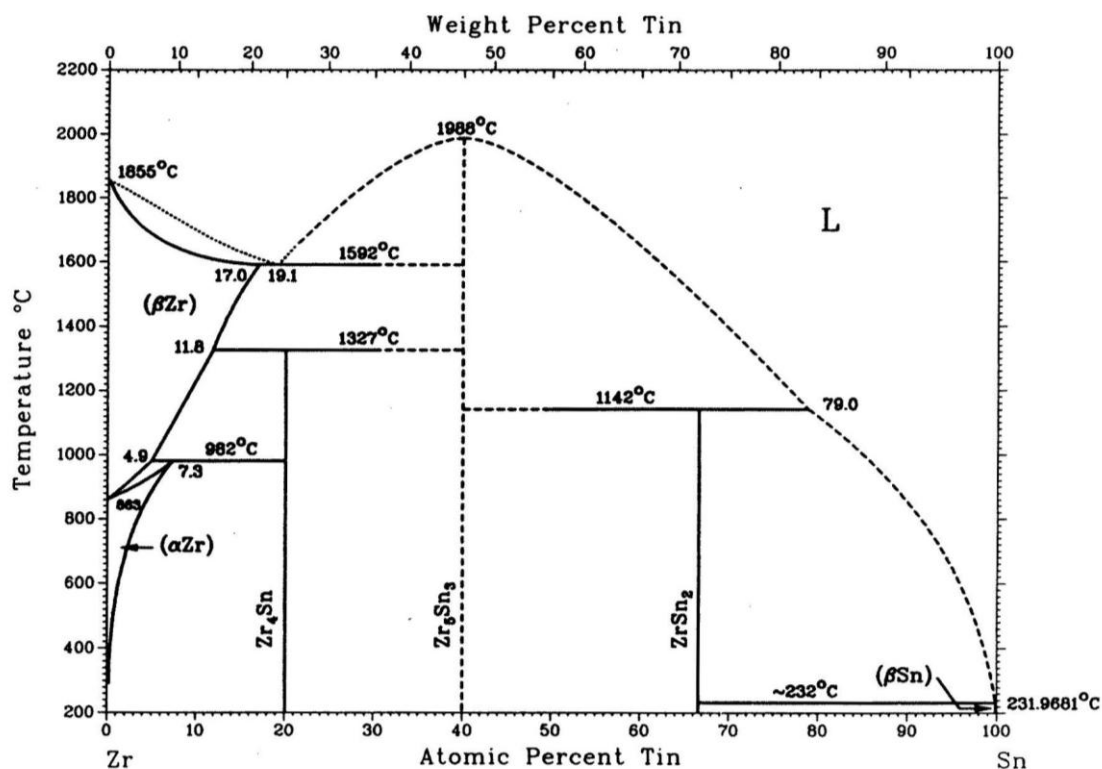


Рис. 1.37. Диаграмма состояния системы Zr-Sn

В этой системе, как следует из рис. 1.38, наблюдаются более низкие значения кратковременной прочности при нормальной и высокой температуре, чем в сплавах Zr-Nb. Значительное снижение скорости ползучести во время длительных испытаний (673–823 К) обеспечивается при концентрациях олова больше 1-2 %; увеличение сопротивления деформации в этом случае связано с присутствием большего количества включений интерметаллидов Zr₄Sn.

Повышение сопротивления ползучести циркония при температуре ≈ 773 К путем легирования возможно, главным образом благодаря упрочнению, достигаемому выделением дисперсных слабокоагулирующих частиц интерметаллидных фаз (системы: Zr-Cr; Zr-Mo; Zr-Fe; Zr-Sn; Zr-Al) или частиц второго твердого раствора (системы: Zr-Nb; Zr-Ta). Последние могут возникать как в процессе распада β -твердых растворов, так и в процессе старения закаленных α -твердых растворов.

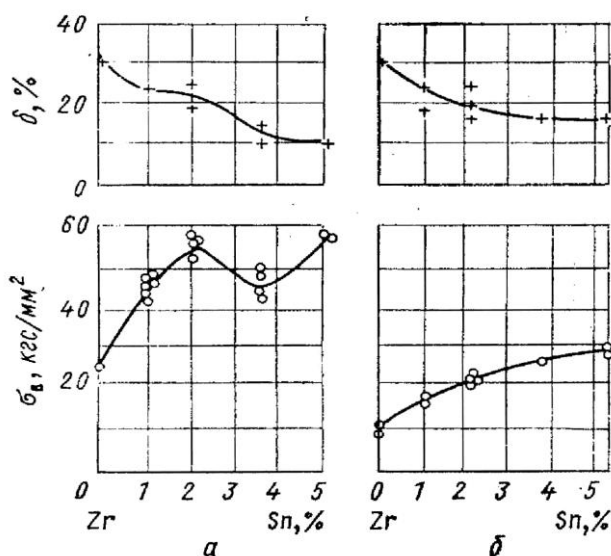


Рис. 1.38. Механические свойства сплавов системы Zr-Sn. Прокатка + отжиг (а), закалка + отпуск (б)

Наличие легирующих элементов, растворенных в α -фазе, не является первостепенным фактором, обеспечивающим упрочнение циркониевых сплавов. Так, высоким сопротивлением ползучести обладают сплавы циркония с 1–2 % хрома, растворимость которого в α -Zr ничтожна, тогда как высоколегированные сплавы циркония с титаном, являющиеся твердыми растворами, имеют меньшую жаропрочность.

С другой стороны, элементы, практически не растворяющиеся в β -Zr, например бериллий, повышают жаропрочность еще меньше, так как в этом случае трудно получить интерметаллид в дисперсном состоянии. Заметный упрочняющий эффект при нормальной температуре оказывают также элементы, образующие с цирконием твердые растворы внедрения, кислород и азот, причем упрочнение при наличии азота выше. Повышение температуры вызывает быстрое снижение упрочняющего воздействия кислорода и азота. Например, сплав, содержащий 0,2 % кислорода, при 533 К имеет такую же прочность, как йодидный цирконий. Когда циркониевые сплавы находятся в двухфазном состоянии ($\alpha+\beta$) или в однофазном состоянии β -расплава, происходит перераспределение легирующих элементов и примесей между

этими фазами, определяемое коэффициентами распределения C_α/C_β и C_β /расплав (C_α/C_β – характеризует отношение концентраций рассматриваемых элементов в α и β -фазах, находящихся в равновесии; C_β /расплав – характеризует отношение концентраций рассматриваемых элементов в β -фазе и расплаве, находящихся в равновесии) (табл. 1.10).

Таблица 1.10. Коэффициенты распределения элементов

Легирующий элемент	C_α/C_β	C_β /расплав
Al	5	0,5
Be	0,5	0,1
Cu	0,33	0,1
Fe	0,008	0,25
Mo	0,04	0,2
N	40	10
Nb	0,15	0,6
O	20	16
Sb	2,9	0,2
Sn	4,5	0,11
Ta	0,2	0,5
U	0,033	0,15
V	0,2	0,3

В технологической схеме производства циркониевых сплавов и изделий из них необходимо учитывать, что длительное пребывание циркониевых сплавов в двухфазной области приводит к неоднородному распределению легирующих элементов и примесей.

При фазовом превращении $\beta \rightarrow \omega$ в сплавах соблюдается ориентационное соотношение Багаряцкого: $\{111\}_{\beta} \parallel \{0001\}_{\omega}$ и $\langle \bar{1}10 \rangle_{\beta} \parallel \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle_{\omega}$ (рис. 1.39).

Имеется четыре различных варианта этого ориентационного соотношения. Превращение $\beta \rightarrow \omega$ в циркониевых сплавах может происходить путем кооперативного смещения плоскостей $\{112\}$ в направлении $[111]$, охватывающего три плоскости. Деформация смещения в каждом пакете из трех плоскостей: 0, $+0,093[111]$ и $-0,093[111]$. Превращение $\beta \rightarrow \omega$ требует незначительного смещения атомов и не требует поворота. Деформация решетки при превращении увеличивается в последовательности $\beta \rightarrow \omega$, $\beta \rightarrow \alpha$ (рис. 1.40).

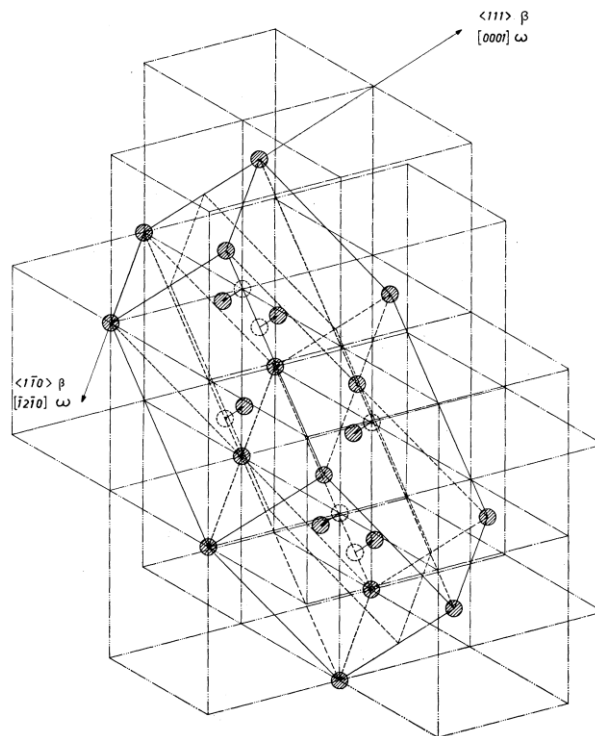


Рис. 1.39. Ориентационное соотношение $\beta \rightarrow \omega$ в циркониевых сплавах

Удельное электросопротивление α -циркония ρ довольно велико. На значении электросопротивления сильно сказывается присутствие примесей. До

температуры $\sim 573\text{--}673\text{ K}$ электросопротивление повышается линейно, а затем эта зависимость отклоняется от прямой линии тем в большей степени, чем выше температура.

Вблизи точки превращения температурный коэффициент электросопротивления хотя и остается положительным, но имеет очень низкое значение. Превращение $\alpha \rightarrow \beta$ отмечается скачкообразным уменьшением электросопротивления, составляющим $10\text{--}15\text{ }\mu\text{Ом}\cdot\text{см}$. В присутствие примесей превращение $\alpha \rightarrow \beta$ растягивается на большой интервал температур, что отчетливо отмечается на кривой $\rho \rightarrow T$ (ступенька размывается).

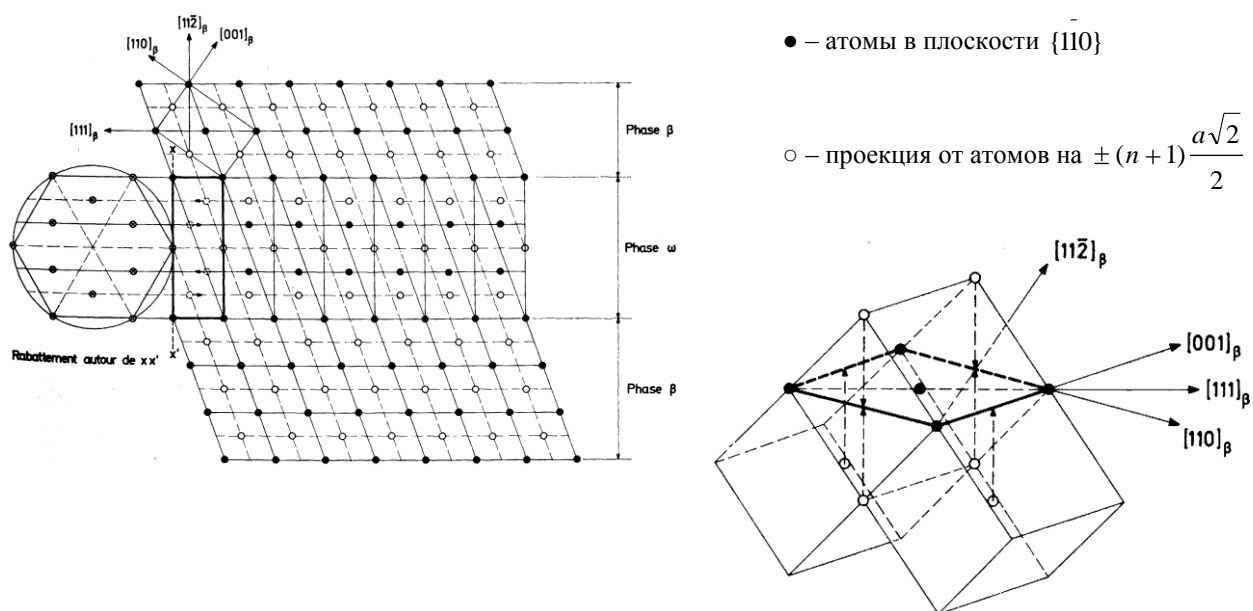
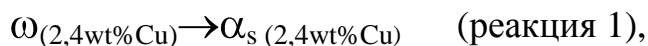
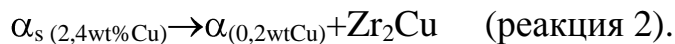


Рис. 1.40. Положения атомов в плоскости $\{110\}$ и их проекций для атомов, лежащих по обе стороны от выбранной плоскости

Общим как для $\beta \rightarrow \alpha$, так и для $\beta \rightarrow \omega$ является форма зарождающейся фазы. Образующиеся в β -фазе как α -кристаллы, так и ω -кристаллы исходно имеют форму пластин. Например, ω фаза в сплаве состава $\text{Zr}+2,4\text{wt\%Cu}$ ($\omega_{(2,4\text{wt\%Cu})}$) в интервале температур $(691 - 728)\text{ K}$ преобразуется по реакции



где $\alpha_{s(2,4\text{wt\% Cu})}$ – пересыщенная по содержанию меди α -фаза, дальнейшее преобразование которой происходит в соответствии с диаграммой равновесия:



Реакция 1 идет с резким увеличением линейного размера образца (увеличением удельного объема) – в момент $\omega_{(2,4\text{wt\% Cu})} \rightarrow \alpha_{s(2,4\text{wt\% Cu})}$ превращения.

Изменение линейного размера при $\omega_{(2,4\text{wt\% Cu})} \rightarrow \alpha_{s(2,4\text{wt\% Cu})}$ превращении составляет +0,34 %, что соответствует увеличению удельного объема на 1,02 %. В сплаве Zr-Nb (8 вес%) при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ удельный объем сплава увеличивается на $\cong +1,2 \cdot 10\%$, в то время как при превращении $\beta \rightarrow \omega$ удельный объем уменьшается на $\cong -0,13\%$.

Таблица 1.11. Анализ реакции 1

Фаза состава	Масса, г	Расчетная плотность, г/см ³	Удельный объем разных составляющих в реакции 1 см ³ /г
Zr+2,4 wt % Cu			
$\omega_{(2,4\text{wt\% Cu})}$	1	6,46 при 693 К	0,15466 при 693 К
$\alpha_{s(2,4\text{wt\% Cu})}$	1	6,39 при 683 К	0,15640 при 733 К

Реакция 2 сопровождается постепенным уменьшением линейного размера (уменьшением удельного объема) по мере распада пересыщенной α -фазы.

Таблица 1.12. Анализ реакции 2

Фаза	Масса, г	Расчетная плотность,	Удельный объем разных составляющих в реакции 2 см ³ /г

		г/см ³	
$\omega_{(2,4\text{wt\%Cu})}$	1	6,39 при 693 К	0,15640
$\alpha_s (0,2 \text{ wt\%Cu})$	0,9176	6,45 при 733 К	0,14217
Zr_2Cu	0,0824	6,24 при 293 К	0,01241

Сопротивление ползучести циркониевых сплавов может в той или иной степени характеризоваться температурой начала плавления сплава (линиями солидуса, эвтектическими или перитектическими линиями), косвенно определяющей энергию межатомных связей как в отдельных фазах, так и в сплаве в целом. Сопротивление ползучести циркониевых сплавов увеличивается при легировании в последовательности Be, Fe, Al, Cr, Mo, Ta, Sn, что находится в соответствии с нарастанием температуры эвтектического превращения в указанных сплавах, равной 1173, 1623, 1653, 1793, 1858, 1863 К.

При создании жаропрочных сплавов циркония необходимо принимать во внимание не только структурный фактор – гетерогенность структуры, дисперсность упрочняющих фаз, создаваемую термообработкой, но и свойства самих упрочняющих фаз. Все интерметаллиды циркония (Zr_4Sn ; ZrCr_2 ; ZrFe_2 и др.) представляют собой химические соединения с различной микротвердостью, которая существенно выше микротвердости йодидного циркония (рис. 1.41).

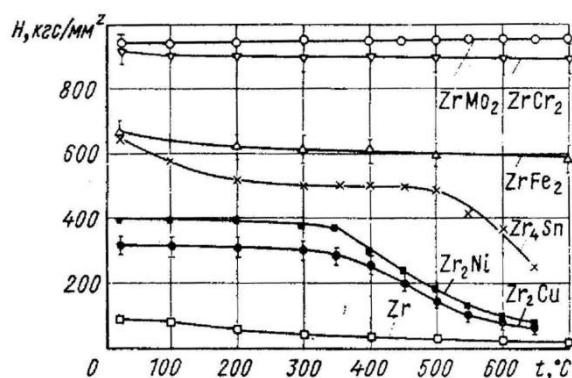


Рис. 1.41. Микротвердость интерметаллидов циркония в зависимости от температуры

Максимальной микротвердостью, остающейся неизменной вплоть до 973 К, обладают интерметаллиды $ZrMo_2$ и $ZrCr_2$, более низкую микротвердость имеют интерметаллиды $ZrFe_2$ и Zr_4Sn , причем интерметаллид Zr_4Sn при температуре более 723-773 К начинает заметно разупрочняться. Еще более низкую микротвердость и стабильность свойств имеют интерметаллиды Zr_2Ni и Zr_2Cu . Их разупрочнение начинается уже при температурах 573-623 К.

Для интерметаллидных соединений характерно сочетание ковалентного и металлического характера связей. По-видимому, наблюдаемое разупрочнение интерметаллидов Zr_4Sn , Zr_2Ni и Zr_2Cu связано с более значительным ростом доли металлического характера связей при увеличении температуры. Обращает на себя внимание также тот факт, что интерметаллиды, свойства которых почти не меняются при увеличении температуры ($ZrMo_2$; $ZrCr_2$; $ZrFe_2$), принадлежат к фазам типа Лавеса, природа которых, однако, еще недостаточно изучена.

Таким образом, исходя из жаропрочных характеристик самих упрочняющих интерметаллидных фаз, наиболее желательно присутствие в структуре циркониевых сплавов интерметаллидов $ZrMo_2$ и $ZrCr_2$. Упрочнение циркониевых сплавов возможно как при увеличении количества интерметаллидных фаз разного состава, так и путем создания структур, у которых, кроме упрочнения за счет вторичных фаз, одновременно осуществляется упрочнение основной металлической матрицы путем образования твердых растворов системы: $Zr-Sn-Cr$; $Zr-Nb-Sn$ и другие). Число циркониевых сплавов, нашедших практическое применение в реакторостроении, в настоящее время невелико, что связано главным образом с недостаточной их коррозионной стойкостью в пароводяных средах при температуре выше 573 К.

Изучение положительного влияния ниобия на циркониевые сплавы привело к разработке сплавов, содержащих 1 и 2,5 % Nb. Сплав $Zr-1\% Nb$ имеет высокие механические свойства (табл.1.13) и достаточную коррозионную

стойкость в воде и паре при повышенной температуре. При более высоком содержании ниобия в сплаве его прочностные характеристики при комнатной и повышенной температурах возрастают, что важно для деталей, работающих при значительной нагрузке.

В США получили распространение сплавы типа циркалоев, в которых основным легирующим элементом является олово. Однако легирование чистого циркония оловом ухудшает его коррозионную стойкость в воде и паре.

Введение олова в губчатый цирконий, наоборот, значительно повышает коррозионную стойкость. Это объясняется тем, что олово уменьшает отрицательное влияние на коррозионную стойкость примесей и особенно азота, присутствующих в губчатом цирконии (например, при 2 % Sn в сплаве допустимо содержание до 0,006 % N).

Легирование циркония оловом, повышая прочность, существенно не увеличивает поглощения тепловых нейтронов (для Sn $\sigma_a=0,625$ барн; для Nb $\sigma_a=1,16$ барн). Для повышения коррозионной стойкости циркалоя-2 в воде и паре вводятся небольшие количества железа и хрома. Циркалой-2 нашел применение во многих зарубежных ядерных реакторах для работы в воде и паре при 588 – 633 К.

Другие модификации циркалоев, существенно не отличаясь по свойствам от циркалоя-2 (1,2-1,7%Sn; 0,07-0,2%Fe; 0,05-0,15%Cr), не получили значительного практического применения.

Таблица 1.13. Механические свойства циркониевых сплавов при кратковременных испытаниях

Сплав	Термическая обработка	Температура испытания, К	σ_B , кгс/ мм ²	σ _т , кгс/мм ²	δ , %
Цирконий йодидный	Отжиг в вакууме при 923 К в течение 30 мин	293 573	20—2 6	8—13	48— 36 ~

			~ 14	~ 5	45
Zr - 1 % Nb	—	293			
		723	32—3 8	18— 23	30— 40
Zr - 2,5 % Nb	Отжиг при 973 К	293	18—2 2	10— 14	33— 42
	в течение 30 мин	573			
Циркалой-2	Отжиг при 1023 К	293	40—4 6	38— 45	20— 30
		723	25—3 0	22— 28	24— 35
			48	31	30
			~ 22	~ 11	~ 30

Разработан также низколегированный сплав с оловом – оженит-0,5 (0,25%Sn; 0,1%Fe; 0,1%Nb; 0,1%Ni). Оженит выплавляется на йодидном цирконии, мало загрязненном азотом, что позволяет легировать его меньшим количеством олова. Вместо хрома в сплаве оженит-0,5 использован ниобий, который благоприятно влияет на коррозионную стойкость. Оженит-0,5 можно использовать длительное время в воде и паре при температуре до 673 К. По механическим свойствам при комнатной и повышенной температуре сплав оженит-0,5 близок к чистому цирконию.

§ 1.5. Влияние коррозии и облучения на свойства сплавов Zr

*Могильник в горе Манзано будет
сотнями тысяч лет хранить*

продукты распада...

Ален Гинзберг

Влияние примесей и легирующих элементов на окисление циркония разнообразно и не всегда сопоставимо как вследствие различий в предыстории образцов, так и вследствие различных условий коррозионных испытаний [64-68]. Наиболее высокой стойкостью при окислении обладает чистый цирконий, и любое легирование его различными элементами приводит к увеличению скорости коррозии. Растворенный в цирконии кислород в количестве, не превышающем нескольких десятых долей процента, незначительно влияет на скорость окисления циркония. С увеличением содержания кислорода до 1 % и более скорость окисления заметно возрастает.

К наиболее вредным примесям относят азот. Азот, так же как и кислород, образует с цирконием твердые растворы больших концентраций (при 773 К в α -Zr растворяется до 0,7 % азота, а при 2168 К – до 4,9 % азота). Присутствие азота существенно уменьшает коррозионную стойкость циркониевых сплавов независимо от того, входит ли он в состав коррозионной среды или присутствует в виде твердого раствора в самом сплаве. Скорее наступает и явление перелома. Допустимым считают содержание азота в цирконии не более 0,002–0,003 %. Отрицательное влияние азота на коррозионную стойкость циркония связывают с увеличением числа анионных вакансий в ZrO_2 при растворении азота, а также с образованием нитрида циркония ZrN , который нерастворим в ZrO_2 . Поэтому ZrN располагается по границам кристаллитов двуокиси циркония, создавая дополнительные пути для проникновения кислорода к металлу.

Особое значение приобретает влияние водорода на коррозионные процессы. Это связано с тем, что взаимодействие циркония с водой сопровождается как окислением, так и выделением водорода. Водород в α -Zr практически не растворяется, а образует гидриды циркония ZrH_2 , которые в той или иной степени могут разрушать окисную пленку на поверхности циркониевых сплавов и ускорять тем самым окисление.

Наиболее широко используют в практике создания коррозионностойких сплавов циркония такие легирующие элементы: Nb, Sn, Fe, Cr, Cu, Mo, Ni.

Ниобий не только повышает прочностные характеристики циркониевых сплавов, но и оказывает стабилизирующее влияние на их коррозионную стойкость, нейтрализуя действие вредных примесей. Коррозия сплавов системы Zr-Nb в кислороде, воде и паре на начальной стадии соответствует параболическому закону роста окисной пленки; последующая стадия окисления следует по линейному закону.

Сплав Zr+2,5% Nb, обладая значительно лучшими прочностными свойствами по сравнению со сплавом Zr+1% Nb, имеет меньшую коррозионную стойкость.

Несмотря на широкий фронт исследования процессов коррозии сплавов системы Zr-Nb, в настоящее время не существует стройной теории, объясняющей механизм влияния ниобия на процесс окисления циркония. Предполагается, что в процессе окисления в пленке двуокиси циркония возможно присутствие ниобия или в виде Nb_2O_5 , или в виде соединения $6ZrO_2 \cdot Nb_2O_5$, которые, располагаясь по границам кристаллов двуокиси циркония, способствуют «залечиванию» дефектов защитной пленки.

Олово – основной легирующий элемент промышленных сплавов типа циркалов, получивших широкое применение в атомной энергетике, оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость циркония в воде и паре. Особенно резко это проявляется при повышении температуры и длительности

испытаний. Отмечается также возрастание скорости коррозии с увеличением концентрации олова.

Характерной особенностью сплавов, легированных оловом, является изменение скорости коррозии в воде и паре после образования окисной пленки определенной толщины (скорость окисления увеличивается). Однако для циркалоя-2 скорость окисления остается допустимой для использования его достаточно длительное время.

Установлено, что введение олова в загрязненный цирконий повышает коррозионную стойкость сплавов. Эта способность олова блокировать действие вредных примесей, особенно азота, является одной из причин применения его в качестве легирующего элемента. Положительное влияние олова на коррозионную стойкость циркония, содержащего азот, по-видимому, объясняется возможностью образования двухфазной пленки ($\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$), свойствами и характером распределения окисла SnO_2 . По всей вероятности, кинетика процесса коррозии этих сплавов определяется свойствами межкристаллитных границ, где может находиться SnO_2 .

Железо, хром, медь, молибден и никель часто используют в качестве легирующих элементов в различных циркониевых сплавах.

Однако их применение основано главным образом на эмпирических данных. Железо рассматривается как возможный легирующий элемент при разработке многокомпонентных сплавов, поскольку двойные сплавы не обладают достаточной коррозионной стойкостью. Хром также стабилизирует коррозионную стойкость циркониевых сплавов. Испытания бинарных сплавов показали их неплохую стойкость в паре при содержании хрома до 1,5 %. Чаще всего хром используют для получения многокомпонентных циркониевых сплавов.

По механизму коррозионной стойкости циркониевых сплавов, легированных медью, нет единого мнения. Отмечается, что такие сплавы

недостаточно коррозионностойки при температуре до 573–673 К. Однако эти же сплавы представляют интерес при более высокой температуре, когда на сплавах образуются толстые и плотные защитные окисные пленки.

Двойные циркониевые сплавы с молибденом также не получили распространения в связи с отрицательным действием молибдена на их коррозионную стойкость. Но при многокомпонентном легировании молибден может оказывать положительное влияние как на прочностные свойства, так и на коррозионную стойкость.

Особо необходимо отметить роль легирования циркония никелем. До недавнего времени никель рассматривался как один из перспективных легирующих элементов для циркониевых сплавов. В последнее время было показано, что никель способствует адсорбции водорода циркониевыми сплавами при коррозии в воде и вызывает охрупчивание – повышение хрупкости сплавов.

Введение железа в двойные сплавы Zr-Ni снижает поглощение водорода и, тем самым в какой-то степени нейтрализует вредное влияние никеля. Поэтому были предложены тройные сплавы Zr-Fe-Ni.

Однако, несмотря на возможность нейтрализовать вредное влияние никеля, в последнее время наметилась четкая тенденция замены его в циркониевых сплавах другими элементами, в частности ниобием.

Интересные данные были получены при изучении перераспределения легирующих элементов в процессе коррозии.

На рис. 1.42 представлены результаты распределения в окисной пленке и цирконии легирующих элементов двойных сплавов после окисления при 970 К, полученные с помощью метода локального рентгеноспектрального анализа для хрома (в сплаве Zr+3%Cr), молибдена (в сплаве Zr+3 %Mo), железа, никеля, олова и меди.

Олово, хром, ниобий и железо распределены в окисле и металле более или менее равномерно. В сплавах, легированных никелем и медью, наблюдается

значительное повышение концентрации легирующих элементов на границе с окисной пленкой и практически их полное отсутствие в самом окисле.

Приведенные данные дают ценную информацию о взаимодействии легирующих элементов с ZrO_2 и могут иметь важное значение для определения механизма влияния отдельных легирующих элементов на коррозионную стойкость циркониевых сплавов.

Большой теоретический и практический интерес представляет установление механизма влияния легирующих элементов и примесей на процесс коррозии циркониевых сплавов. Широкое признание получила теория Вагнера – Хауффе, с позиции которой, по мнению многих исследователей, можно вполне удовлетворительно объяснить влияние некоторых легирующих элементов и примесей.

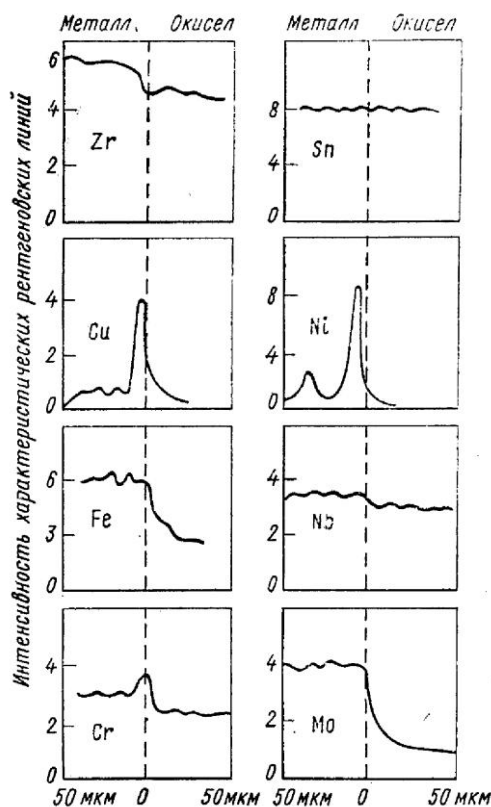


Рис. 1.42. Интенсивность характеристического рентгеновского излучения при сканировании образцов двойных циркониевых сплавов после окисления в кислороде при 970 К

Эта теория применима к плотной гомогенной окисной пленке. Она предполагает, что объемная диффузия реагирующих ионов или перенос электронов через растущую пленку определяет скорость реакции окисления. Движущей силой процесса является изменение свободной энергии, связанное с образованием окисла, в результате чего в нем возникают градиенты концентраций компонентов. За основу теории берется вакансионный механизм диффузии, согласно которому на концентрацию вакансий в окислах и их электропроводность существенное влияние оказывает введение ионов с валентностью, отличной от валентности ионов основного металла или кислорода. Например, введение в ZrO_2 , являющийся полупроводником с недостатком анионов, катионов большей или меньшей валентности, чем Zr^{4+} , будет соответственно уменьшать или увеличивать концентрацию анионных вакансий и тем самым снижать или повышать скорость коррозии. Однако, важным условием применимости теории Вагнера – Хауффе к конкретным системам является растворимость легирующего элемента или атомов примеси в решетке двуокиси циркония. Таким образом, с позиций теории Вагнера – Хауффе можно рассматривать только сравнительно небольшое число окислов, образующих твердые растворы. Отсутствие достоверных данных по взаимной растворимости окислов весьма часто делает применение этой теории спорным.

Нейтронное облучение повышает кратковременную прочность циркония и его сплавов и снижает пластичность, вызывая в некоторых случаях охрупчивание (табл. 1.14) [69]. При этом особенно возрастает предел текучести.

Исследование сплавов Zr-Nb после нейтронного облучения показало, что они структурно стабильны и не изменяют резко механические свойства. У сплавов Zr–2,5 % Nb механические характеристики выше, чем у сплавов типа циркалой-2.

На степень изменения свойств в результате облучения может влиять предшествующая термообработка сплавов. Так, установлено, что для сплава Zr+2,5%Nb повышение температуры закалки с 1153 [($\alpha+\beta$)-область] до 1233–

1273 К (β -область) заметно усиливает охрупчивающее воздействие облучения. Отжиг облученных материалов, особенно при высокой температуре (~ 773 К), способствует восстановлению свойств облученного материала.

Облучение обычно ускоряет ползучесть и релаксацию напряжений в циркониевых сплавах. Например, при напряжении 10 кгс/мм^2 и температуре 543-1158 К облучение потоком быстрых нейтронов $3 \cdot 10^{18} \text{ нейтр./см}^2$; ($E > 1 \text{ МэВ}$) увеличивает скорость ползучести холоднодеформированных труб из сплавов Zr+2,5%Nb и циркалоя-2 примерно в 3 и 10 раз, соответственно.

Имеются данные, которые показывают, что повышение температуры облучения до 623–673 К уменьшает отрицательное влияние облучения на ползучесть циркониевых сплавов. Предполагают, что интенсификация ползучести циркония и его сплавов при облучении связана с развитием процесса переползания дислокаций в результате появления значительного числа вакансий и межузельных атомов.

Таблица 1.14. Механические свойства циркония и его сплавов после облучения при кратковременных испытаниях

Сплав	Условия облучения $\Phi, 10^{20}, T, K$ нейтр./см ²	Температура облучения, К	$\sigma_{0,2},$ кгс/мм ²	$\sigma_B,$ кгс/мм ²	$\delta, \%$
Цирконий: чистый отожженны й Zr-1% Nb	Без облучения	293	~ 24	45	32
	2,4 293	293	~ 39	50	22
	Без облучения	293	24	61	30
	1,5 563	293	42	67	8
	Без облучения	293	78	87	13
	10 543				

Zr-2,5%Nb	Без облучения	293	108	110	8
	10 5453	573	53	58	14
	Без облучения	573	78	81	9
Циркалой-2	10 —	293	~ 57	~ 66	~ 12
	Без облучения	293	~ 77	~ 79	~ 5
	10 —	573	~ 30	~ 33	~ 13
		573	~ 45	~ 45	~ 6

Поведение под облучением характеризуется также отношением c/a . Этот параметр характеризует конфигурации межузельных атомов (образующихся под облучением), каскадную эффективность повреждения, диффузию точечных дефектов, эволюцию радиационных повреждений, дифференциальную анизотропию диффузии межузельных атомов и вакансий (отвечающую за радиационный рост циркония), радиационную ползучесть металлов. Критическим фактором, определяющим уровень повреждения облучаемого материала, является энергия смещения атомов из узлов решетки – E_d .

В табл. 1.15 представлены значения энергии смещения атомов для Zr.

Энергия смещения атомов в Zr ($c/a < 1,633$) вдвое выше, чем в Zn и Cd, при этом ориентационная зависимость энергии смещения атомов в Zr отличается от зависимости для металлов с отношением $c/a > 1,633$.

Таблица 1.15. Энергия смещения атомов Zr в зависимости от ориентации

Ориентация	Энергия смещения, E_d , эВ
[0001]	25,5±0,5

$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$24,0 \pm 0,5$
$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	$24,5 \pm 1,0$
$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$27,5 \pm 1,0$

Значение энергии смещения атомов в Zr уменьшается в последовательности: $E_d \langle 11\bar{2}0 \rangle > E_d [0001] > E_d \langle 10\bar{1}0 \rangle > E_d \langle 11\bar{2}3 \rangle$ [47]. Различие в представленных выше последовательностях можно объяснить, исходя из расстояний между атомами и расстояний между плоскостями. Наименьшие расстояния между атомами Zr равны $\frac{1}{6} \langle 20\bar{2}3 \rangle$, а наибольшие из расстояний наблюдаются между плоскостями $(10\bar{1}0)$ в Zr. Эти факторы и определяют ориентационную зависимость энергии смещения атомов.

Обычно рассматривается восемь конфигураций межузельных атомов в ГПУ-металлах: базисная октаэдрическая (B_O), базисный краудион (B_C), базисная гантель (D_B), базисная тетраэдрическая (B_T), октаэдрическая (O), тетраэдрическая (T), небазисный краудион (C_N) и небазисная гантель (D_C) (рис.1.43).

Методом молекулярной динамики проведена оценка энергии образования конфигураций межузельных атомов в Zr, она равна 3,76 эВ для базисной гантели (D_B), 3,77 эВ для базисного краудиона (B_C), 3,97 эВ для базисной октаэдрической (B_O) и 4,00 эВ для небазисного краудиона (C_N). Энергия формирования вакансий в Zr, согласно оценке, равна 1,79 эВ.

Различие в поведении металлов разных групп под облучением особенно наглядно проявляется в эволюции дислокационной составляющей радиационного повреждения (дислокационных петель). Два основных фактора определяют плоскость залегания дислокационных петель в ГПУ-металлах при закалке и под облучением: величина c/a и присутствие примесей.

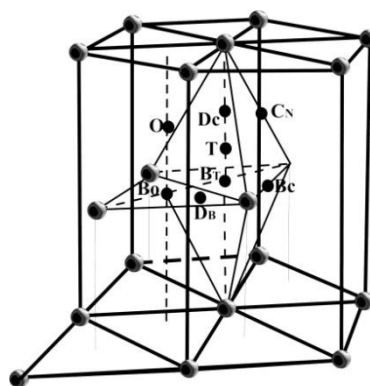


Рис. 1.43. Конфигурации межузельных атомов в ГПУ-решетке

Один из наиболее простых критериев, определяющих плоскость залегания дислокационных петель, образующихся в ГПУ-металлах по величине c/a таков: при $c/a > 1,732$ дислокационные петли залегают на базисных плоскостях, при $c/a < 1,732$ – на призматических.

Одна из особенностей Zr – совместное развитие двух систем дислокационных петель на призматических плоскостях. На них зарождаются и растут межузельные и вакансионные петли. Соотношение концентрации межузельных и вакансионных петель на призматических плоскостях зависит от температуры облучения: при низких температурах преобладает межузельная составляющая, при высоких – вакансионная. Кроме дислокационных петель a -типа ($b = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$) при определенных условиях (присутствие примесей или напряженное состояние), образуются c -компонентные дислокационные петли на базисных плоскостях.

Базисные дислокационные петли в Zr и циркониевых сплавах, облученных нейтронами (электронами в HVEM), имеют вакансионную природу, образуются при относительно высокой дозе, их образованию и росту способствует присутствие примесей и наличие напряжений. В подавляющем большинстве

случаев вектор Бюргерса базисных петель в цирконии $b = \frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$, реже $b = \frac{1}{2}\langle 0001 \rangle$. Небазисные c -компонентные дислокационные петли образуются как при нейтронном, так и при электронном облучении в циркалоях, и в меньшей степени в Zr низкой чистоты. Эти петли – межузельные, имеют вектор Бюргерса $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$. Они залегают на пирамидальных $\{10\bar{1}1\}$ плоскостях или между пирамидальными и призматическими плоскостями. Эти петли скользящие и часто уходят на поверхность.

Характерной особенностью радиационного повреждения Zr является одновременное развитие при нейтронном и электронном облучении на призматических плоскостях как межузельных, так и вакансионных петель, что может быть связано с ДАД и особенностями упругонапряженного состояния.

Облучение быстрыми нейтронами и осколками деления может существенно ускорять окисление некоторых циркониевых сплавов в воде, паре, углекислом газе и других средах. При этом обычно сокращаются время до перелома и привес в точке перелома, увеличиваются скорости окисления до и после перелома. Характерно, что влияние облучения на коррозию циркалоев усиливается с ростом содержания кислорода в теплоносителе, хотя во вне реакторных условиях их окисление не зависит от этого фактора. Увеличение содержания водорода в теплоносителе, например, путем добавки аммиака, снижает концентрацию кислорода, в результате чего ускоряющее воздействие облучения на коррозию циркалоев ослабевает.

В отличие от циркалоев, скорость окисления цирконий-ниобиевых сплавов, которая в обычных условиях весьма чувствительна к присутствию кислорода в воде, под действием облучения не изменяется или несколько снижается. Однако, если сплав этого типа дополнительно легирован оловом (Zr+3%Nb+1%Sn), он склонен (хотя и в меньшей степени, чем циркалой) к

ускоренному окислению в кислородсодержащей воде под действием облучения.

Для цирконий-ниобиевых сплавов предварительная обработка в автоклаве для создания защитной окисной пленки способствует уменьшению окисления в реакторных условиях. Для циркалоев эта мера оказывается действенной лишь при весьма малом содержании кислорода в теплоносителе и при соблюдении определенных условий автоклавирования: защитные пленки, созданные при 573 К, снижают, а созданные при 673 К – усиливают коррозию циркалоев под действием облучения в воде, содержащей менее $5 \cdot 10^{-6}$ % кислорода.

Поглощение водорода при коррозии в воде и паре под действием облучения зависит от состава теплоносителя примерно так же, как и во вне реакторных условиях: оно уменьшается с ростом содержания окислителей и несколько возрастает с увеличением содержания водорода в теплоносителе. Однако облучение и состав среды влияют на гидрирование циркониевых сплавов значительно меньше, чем на окисление. При этом доля поглощенного водорода от всего количества, выделившегося в процессе коррозии, для цирконий-ниобиевых сплавов обычно заметно ниже, чем для циркалоев.

Рассмотрим эффекты ядерной трансмутации в сплавах циркония [70].

В радиационном повреждении конструкционных материалов ядерных реакторов участвуют два процесса – обратимый процесс смещений и образования кластеров дефектов и необратимый процесс трансмутации химических элементов исходного материала в ядерных реакциях. Скорость генерации ядер трансмутантов определяется произведением поперечного сечения взаимодействия на плотность потока нейтронов. Поэтому уровень генерации элементов-трансмутантов может существенно влиять на параметры и эволюцию микроструктуры сплавов. Эволюция микроструктуры (размер, концентрация, подвижность и т. д.) зависит от объемного размерного фактора генерируемых элементов и их физико-химических свойств.

В процессе эксплуатации образующиеся в ядерных реакциях типа (n, γ) новые химические элементы приводят к:

- изменению исходного баланса атомов различных элементов в сплавах;
- влиянию на процессы образования новых фаз;
- появлению катализаторов или ингибиторов твердотельных химических реакций при образовании новых фаз из выбитых атомов сплава в процессе свободной миграции, понижая или повышая их энергетический барьер;
- дестабилизации образованных до облучения в процессе термообработки фаз и выделений фаз;
- образованию твердых растворов внедрения из элементов-трансмутантов, не участвующих в образовании выделений.

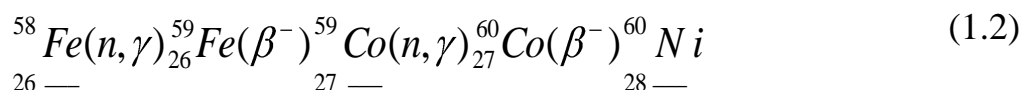
В нержавеющих сталях различного состава генерируются в основном, элементы легирующих добавок с различными объемными факторами $\Delta V/V$ относительно железа, со значениями в диапазоне $\pm 10\%$, и только при наличии ванадия в стали происходит генерация Ti и Sc с большими объемными размерными факторами: V(+25,8 %), Ti (+52,4 %) и Sc (120,5 %).

В сплавах циркония образуются элементы с различной величиной объемного размерного фактора относительно циркония: Mo (–34,4 %), Y (+44,8 %), Sc (+142,6 %). Однако сечения реакции трансмутации позволяют получить количества ядер-трансмутантов $\sim 100 \div 1000$ ppm только в случае длительной эксплуатации, поэтому основными элементами, влияющими на эволюцию микроструктуры на первых этапах эксплуатации, являются подразмерные примеси Si, P, S и элементы-продукты их трансмутации.

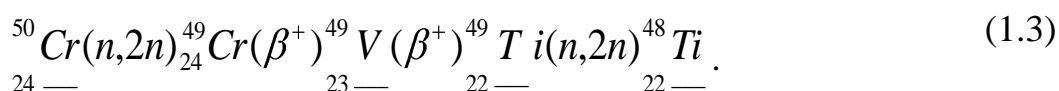
В термоядерных реакторах синтеза в результате реакции $T(d, n)He$ энергетический спектр нейтронов более жесткий, большую часть потока нейтронов составляют нейтроны с энергией 14 МэВ. При такой высокой

энергии на всех изотопах элементов, входящих в состав сталей преобладают реакции (n, 2n) и практически исчезают реакции радиационного захвата, сечения которых пропорциональны $(\sqrt{E_n})^{-1}$. Это обстоятельство изменяет направление эволюции элементного состава сталей на противоположное, по сравнению с аналогичной радиационной эволюцией сталей в активных зонах реакторов деления.

Трансмутация элементов тепловыми нейтронами в реакциях (n, γ), имеющих высокие сечения в реакторах деления, увеличивает концентрацию более тяжелых изотопов и приводит к образованию следующих по номеру в периодической системе элементов, например:



В термоядерном реакторе реакция (n, 2n) приводит к обратному направлению эволюции элементного состава сталей, образуя более легкие изотопы и элементы с меньшим номером в периодической системе, например:



Оболочки ТВЭЛов, чехлы ТВС, каналные трубы водоохлаждаемых ядерных реакторов деления, изготовленные из циркониевых сплавов, эксплуатируются в условиях интенсивного нейтронного облучения. Увеличение длительности кампании выгорания топлива связано с необходимостью учета различных ядерно-физических процессов взаимодействия нейтронов с циркониевыми сплавами. В зависимости от метода получения цирконий содержит целый спектр примесей в количестве

до 0,3вес% (более 300 ppm Cг, 800 ppm Fe, 300 ppm Ni и т. д.), которые в ядерных реакциях трансмутации превращаются в другие элементы, отсутствующие в исходном составе циркония до облучения. Используемые сплавы Zr-1%Nb и Zr-2,5%Nb представляют собой твердые растворы замещения циркония ниобием. Предел растворимости Nb в Zr составляет 0,6вес % при 293 К и 1,1вес% при 873 К и зависит от содержания примесей (особенно, кислорода и водорода); растворимость ниобия возрастает с увеличением концентрации примесей. Сплавы являются пересыщенными растворами ниобия в цирконии и представляют собой α -Zr, в котором распределены мелкие частицы β -Nb. В таком состоянии изделия из этих сплавов после термообработки и холодного передела (плотность дислокаций $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$) эксплуатируются в активной зоне реактора.

Генерация новых элементов в ядерных реакциях трансмутации зависит от концентрации элементов, входящих в состав сплавов, плотности сплава, потока нейтронов, сечения ядерных реакций и времени облучения. Образование трансмутантов происходит в реакциях радиационного захвата тепловых и замедляющихся нейтронов и зависит от степени обогащения топлива.

Увеличение длительности кампании выгорания топлива приводит к увеличению параметра жесткости (γ) энергетического спектра нейтронов в ТВЭЛах и ТВС реактора ВВЭР-1000 на $\sim 20\%$ и $\sim 37\%$ соответственно. Вследствие этого повышается сечение ядерной реакции трансмутации (n, γ):

$$\sigma_{\gamma} = \sigma_{\gamma} + \gamma I_{\gamma},, \quad (1.4)$$

где σ_{γ} – интегральное сечение тепловых нейтронов, I_{γ} – резонансный интеграл.

Поэтому радиационные процессы в материалах конструкций активной зоны реактора будут протекать более интенсивно, так как жесткость энергетического спектра нейтронов γ возрастает при увеличении обогащения топлива. В ядерных реакциях трансмутации участвуют все изотопы элементов, входящих в материал сложного состава. В сплаве Zr-1%Nb при облучении в активной зоне реактора ВВЭР-1000 образуется ряд элементов – трансмутантов от водорода до лутеция.

§ 1.6. Состояние и перспективы развития мирового рынка циркония

Знать прошлое достаточно неприятно;

знать еще и будущее

было бы просто невыносимо.

Уильям Сомерсет Моэм.

Цирконий – единственный редкий металл, мировое потребление которого исчисляется сотнями тысяч тонн. Более 85 % производимого циркониевого сырья используется в минеральной форме в виде циркона, содержащего 65–66 % ZrO_2 . Цирконовый концентрат (98–99 % циркона) широко применяется в производстве строительной и сантехнической керамики, огнеупоров, литейном производстве. Около 10 % циркона подвергается переработке для получения диоксида циркония и различных его соединений, 5 % приходится на металл и сплавы. Диоксид циркония широко используется при получении высокоогнеупорных изделий, жаростойких эмалей, тугоплавких стекол, различных видов керамики, керамических пигментов, твердых электролитов, термозащитных покрытий, катализаторов, искусственных драгоценных камней, режущих инструментов и абразивных материалов. В последние годы диоксид циркония начал широко применяться в волоконной оптике и производстве

керамики, используемой в электронике. Соли циркония применяются для дубления кожи, изготовления цветных типографских красок, специальных лаков, пластмасс.

Металлический цирконий используется в ядерных реакторах для производства тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов). Кроме того, он является очень ценной легирующей добавкой в черной и цветной металлургии. Из сплавов циркония изготавливают медицинское оборудование, а также имплантаты и нити для нейрохирургии.

Таким образом, области применения циркона и получаемых из него материалов крайне разнообразны и связаны как с ядерной энергетикой и отраслями высоких технологий, так и с производством самых обычных потребительских товаров [71].

Потребление. Мировое потребление цирконового концентрата в середине 90-х гг. оценивалось в 920 тыс. т. В последующие годы оно постепенно росло и в 2001 г. составило 1,07 млн т. Основные потребители цирконового концентрата – страны Западной Европы (Италия, Испания, Германия и др.) – 366 тыс.т, а также Китай – 150–170 тыс. т, США – 120–130 тыс. т, Япония – 110–120 тыс. т и страны Юго-Восточной Азии.

Большая часть цирконового концентрата используется в керамике (500 тыс. т/год), литейном производстве (170 тыс. т/год) и огнеупорах (155 тыс. т/год), а также в производстве диоксида циркония и других химических соединений (94 тыс.т).

Структура потребления цирконового концентрата в различных странах неодинакова. В США наибольшее его количество используют в производстве литейных смесей, в Японии – огнеупоров, в Италии, Испании и Китае - строительной и сантехнической керамики.

В последнее время потребление огнеупоров из циркона сократилось, что связано с ростом спроса на высококачественные легированные стали, производство которых не требует использования цирконовых огнеупоров.

Постепенно уменьшается и потребление циркона в литейном производстве из-за появления более экономичных заменителей.

Однако в мире в целом это сокращение было компенсировано ростом спроса на циркон в производстве керамики и общим ростом потребления в Китае (с 10 до 160 тыс. т в период 1989–2001 гг.). На производство керамических изделий теперь приходится около половины мирового потребления циркона (в 1980 г. всего 25 %).

Прирост потребления циркона в производстве керамики в 2001 г. составил 9 %, тогда как в целом его использование увеличилось на 5 %. Интенсивно росло потребление в производстве экранов мониторов и телевизоров (8 %), а также химических соединений циркония (7 %).

Потребление диоксида циркония активно растет. В конце 90-х гг. оно составляло 36 тыс. т, из которых половина использовалась в производстве огнеупоров, по 6 тыс. т – керамических пигментов, металла и химических соединений, остальное – в абразивах, электронике, катализаторах, конструкционной керамике и других областях. В 2000–2001 гг. наблюдался значительный рост потребления стабилизированного иттрием оксида циркония для тонкой керамики при производстве оптоволоконного кабеля и других высокотехнологичных продуктов, используемых в коммуникационных сетях, а также порошка оксида циркония для электронной промышленности.

Потребление металлического циркония в мире стабильно и составляет 4–5 тыс. т.

Добыча и производство. Основной товарной циркониевой продукцией служит цирконовый концентрат, на который приходится более 97 % добычи, в небольшом объеме используются бадделеитовый и калдаситовый концентраты. Производство цирконового концентрата из комплексных циркон-рутил-ильменитовых россыпей в прибрежно-морских районах возрастает, перемежаясь с периодами незначительных спадов. В начале 1990-х гг. мировым лидером в производстве цирконового концентрата была Австралия, но за последнее десятилетие в первые ряды производителей выдвинулась ЮАР, в то

время как в Австралии уровень производства циркона понизился. В 2000 г. в Австралии и ЮАР из россыпей произведено по 400 тыс. т концентрата. Наиболее крупные разрабатываемые месторождения циркона расположены в пределах россыпных провинций вдоль восточного и западного побережий Австралии, восточного и западного побережий ЮАР, атлантического побережья США и Бразилии. Производители цирконового концентрата активно наращивают производство за счет увеличения объемов добычи на эксплуатируемых месторождениях и введения в эксплуатацию новых.

В Украине производится 30 тыс. т/год цирконового концентрата Вольногорским ГМК при разработке Малышевского россыпного месторождения.

Бадделеитовый концентрат в настоящее время производится только в России на Ковдорском ГОКе (Мурманская область), который получает бадделеит попутно при разработке апатит-магнетитовых руд одноименного месторождения. Объем производства с 1995 г. увеличился вдвое – до 6,2 тыс. т концентрата в 2001 г.

На ураново-медном месторождении Палабора в ЮАР бадделеитовый концентрат производился попутно, но с 1991 г. объем производства постепенно сокращался и в 2001 г. полностью прекратился из-за падения рентабельности, в связи с переходом от открытой добычи к подземной.

Калдаситовый концентрат вновь начал производиться в Бразилии с 2001 г.

Для получения диоксида циркония, помимо цирконового, используются также бадделеитовый (98-99 % ZrO_2) и калдаситовый (70-80 % ZrO_2) концентраты. В настоящее время из бадделеита производится менее 20 % диоксида циркония, тогда как в начале 90-х гг. – более 60 %.

Диоксид циркония выпускается несколькими компаниями США, Японии, Франции и Италии. Интенсивно расширяются мощности по производству диоксида и других соединений циркония в Японии, Австралии, ЮАР, Норвегии, Китае и других странах.

В конце 90-х гг. в мире производилось около 40 тыс. т. ZrO_2 : более половины из цирконового концентрата, остальное – из бадделеитового. В 2001 г. началось производство диоксида циркония из калдаситового концентрата. В последние годы мощности по производству диоксида циркония интенсивно расширяются. Крупнейший производитель диоксида – США (15,9 тыс. т в 1997 г. по сравнению с 7,5 тыс. т в 1990 г.).

Международная торговля. Цены. Основные экспортеры цирконового концентрата – Австралия и ЮАР. В последние годы объемы экспорта концентрата из Австралии сокращались, в то время как ЮАР увеличивала поставки. Главными импортерами цирконового концентрата по объемам закупок являются страны Западной Европы (Италия, Испания, Германия, Франция, Нидерланды и Великобритания), а также Китай и Япония.

Металлический цирконий реализуется на международном рынке преимущественно в форме ферросплавов. Торговля металлическим цирконием и скрапом носит подчиненный характер, что обусловлено международным соглашением о нераспространении ядерного оружия. Основные экспортеры металлического циркония – Тайвань и Италия, в меньших объемах металл экспортируют США и Канада, главные импортеры – Китай и Япония, в меньшей степени – Чехия, Германия, Швеция и другие страны Западной Европы. Объемы экспорта и импорта определяются наличием развитой ядерной энергетики и уровнем развития цветной металлургии. Цирконовый концентрат импортируется в Россию с Украины, очень редко – из Австралии.

Цены на цирконовый концентрат испытывали значительные колебания за последние два десятилетия. В предшествовавшие годы повышение цен в значительной мере было связано с практически монопольным положением Австралии на рынке циркона, а также зависимым характером его производства от производства титана, что предопределяло вынужденный его объем. При уменьшении относительного содержания циркона в рудах разрабатываемых месторождений или сокращении, в силу неблагоприятной конъюнктуры титана, дефицит циркона приводил к росту цен. Это, в свою очередь, вело

к сокращению потребления, поскольку практически во всех объемных областях применения возможна замена циркона на другие материалы, хотя и с потерей качества производимой продукции. Потребление снижалось, и цены снова падали, а при низких ценах потребление циркона вновь возрастало. Такая неустойчивость рынка в конечном счете привела к сокращению потребления циркона в огнеупорах и литейном производстве, и только бурное развитие производства керамики позволило удержать объемы суммарного потребления циркона на достаточно высоком уровне.

Именно рост применения циркона в производстве керамики в Юго-Восточной Азии и Южной Европе – одна из главных причин подъема цен с 1994 г., когда производители циркона работали на пределе производственной мощности. Падение цен в 1997 г. было обусловлено экономическим кризисом в странах Юго-Восточной Азии и, как следствие, сокращением потребления цирконового концентрата в этом регионе и мире в целом. В последние годы мировой спрос на циркон и его производство более или менее сбалансированы, но увеличение потребления циркона в керамической промышленности, а также диоксида циркония в высокотехнологичных областях привело к некоторому превышению спроса над предложением, и цены начали возрастать.

Подъем цен на диоксид циркония связан не только с ростом его потребления в высокотехнологичных областях и производстве керамики, но и с прекращением производства бадделеита в ЮАР. В конце 2001 г. цены в Европе на моноклинный диоксид огнеупорного/абразивного сорта составляли 2500–2850 дол/т, на диоксид керамического сорта – 2700–3200 дол/т, на диоксид для электронной керамики – 3200–4500 дол/т, на стабилизированный диоксид для огнеупоров – 3680–4220 дол/т.

Рынок металлического циркония стабилен. Цены на циркониевую губку последние 10 лет держатся на уровне 20–26 дол/кг.

Минерально-сырьевая база. Подтвержденные запасы циркония за рубежом оцениваются Геологической службой США в 65 млн. т ZrO_2 [71].

Наиболее крупными запасами циркония располагают Австралия и ЮАР, далее следуют Украина и США.

Более 95% запасов циркония за рубежом учитываются в современных и погребенных прибрежно-морских циркон-рутил-ильменитовых россыпях. Обычное содержание циркона в разрабатываемых россыпях – от 7-8 до 15-20 кг/м³. В Канаде, Бразилии и Австралии месторождения циркония связаны с интрузиями щелочных гранитов и сиенитов, которые не осваиваются.

В целом обеспеченность запасами крупных разрабатываемых россыпных районов относительно невысока, и существенное истощение их запасов ожидается уже в ближайшие десятилетия.

В последнее десятилетие велись активные геолого-разведочные работы на россыпях Австралии, ЮАР, США, а также в Индии, Вьетнаме, Республике Корея, Кении, Сьерра-Леоне, Мозамбике, на Мадагаскаре и в других странах. В связи с прогнозируемым истощением прибрежно-морских россыпей основной объем геолого-разведочных работ в Австралии был сконцентрирован в последние 5 лет во внутриконтинентальном бассейне Муррей, где были выявлены крупные россыпные районы, включающие более 30 месторождений. По своим качественным показателям эти месторождения уступают россыпям побережья, тем не менее, именно они являются объектами основных инвестиций.

Перспективы развития мирового производства и потребления. Перспективы увеличения потребления циркона в мире достаточно благоприятны, темпы роста оцениваются в 3 % в год. На рынке сопутствующих титановых минералов, если учитывать разрабатываемые и подготавливаемые к освоению месторождения, превышение спроса над предложением будет прогрессивно увеличиваться, и к 2010 г. составило около 1 млн. т TiO₂.

В Австралии, США и в меньшей степени других странах в ближайшей перспективе планируется значительно увеличить объемы добычи циркона на отрабатываемых месторождениях.

Кроме того, идет активная подготовка к освоению погребенных циркон-рутил-ильменитовых россыпных месторождений, в первую очередь бассейна Муррей в Австралии, несмотря на то, что они характеризуются более сложными горно-геологическими условиями добычи по сравнению с россыпями побережья. Дополнительные расходы будут связаны с водо- и энергоснабжением и транспортировкой. Все эти факторы окажут существенное влияние на себестоимость товарной продукции и цирконового концентрата в частности. Таким образом, отработка погребенных месторождений бассейна Муррей будет целесообразна при увеличении цен на товарные концентраты.

Есть и другие предпосылки к росту цен на циркон:

- по прогнозам в россыпях, планируемых в ближайшее время к разработке, содержание циркона по отношению к содержанию титановых минералов будет уменьшаться;
- потребление циркона будет расти как за счет новых областей применения, так и за счет его увеличения в развивающихся странах;
- несмотря на рост производства, на рынке цирконового концентрата почти постоянно существует небольшой дефицит, и эта тенденция, вероятно, сохранится и в ближайшей перспективе.

Таким образом, рост цен на цирконовый концентрат и другие циркониевые продукты практически неизбежен. Учитывая, что все недавно разведанные месторождения уступают эксплуатируемым в настоящее время, а перспективы обнаружения аналогичных им не просматриваются, можно ожидать, что рост цен будет необратимым и в более отдаленном будущем.

Для создания элементов ядерно-топливного цикла в Украине и производства комплектующих изделий из циркониевого проката и нержавеющей стали для ТВС необходимо:

- приобретение технологий и оборудования
- строительство, организация и введение в эксплуатацию производства ядерного топлива и циркониевого производства.

Создание циркониевого производства (рис. 1.44а) предусматривает получение:

- диоксида циркония;
- циркониевой губки (рис.1. 44б);
- трубной заготовки (TREX-трубы) (рис. 1.44в);
- циркониевого проката (ТВЭЛные трубы, лента, прутки) (рис. 1.44г).

Так, в рамках реализации программы технического перевооружения прокатного передела циркониевого производства ОАО «ЧМЗ», входящего в корпорацию «ТВЭЛ», выполняется переход на новую схему изготовления циркониевого проката, позволяющую улучшить качество серийной продукции и экономические показатели, а также обеспечить изготовление циркониевых комплектующих, как ВВЭР так и РWR в соответствии с предъявляемыми к ним требованиями (табл. 1.18).

Корпорация «ТВЭЛ» представляет собой организационную структуру, в которой ОАО «ТВЭЛ» осуществляет управление дочерними обществами – предприятиями ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) России [72]. В состав корпорации входят крупные российские предприятия, специализирующиеся на добыче природного урана, производстве, поставках и научно-техническом сопровождении ядерного топлива на АЭС.



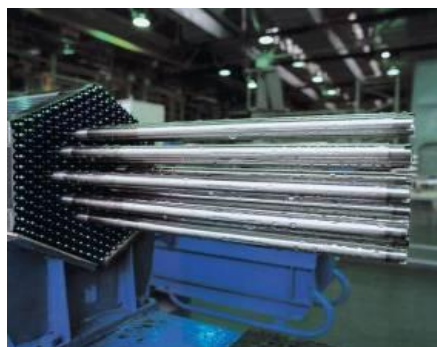
а



б



В



Г

**Рис. 1.44. Иллюстрация организации циркониевого производства (а), основанного на получении циркониевой губки (б), трубной заготовки (в),
сборок из ТВЭЛЬных труб (г)**

Таблица 1.18. Требования к циркониевым комплектующим ВВЭР и PWR

Параметры	Новые требования к оболочечным трубам ТВЭЛов ВВЭР-1000	Требования к оболочечным трубам ТВЭЛов ТВС-К	Требования зарубежных производств
Наружный диаметр, мм	9,10 ($\pm 0,04$)	9,50 ($\pm 0,04$)	допуск $\pm 0,04$
Внутренний диаметр, мм	7,93 (+0,06)	8,33 (+0,06)	допуск $\pm 0,035$
Овальность, мкм	не более 40	не более 40	не более 25
Толщина стенки, мм	не менее 0,54	не менее 0,54	не менее 0,526
Разнотолщинность, мм	не более 0,05	не более 0,05	не более 0,05

Основной деятельностью корпорации является разработка, производство и реализация (включая экспорт) ядерного топлива, также сопутствующей ядерной и ОАО «ТВЭЛ» полностью удовлетворяет потребности атомной

энергетики России в ядерном топливе. Сохраняет лидирующие позиции на традиционных зарубежных рынках (в Украине, Болгарии, Венгрии, Словакии, Чехии, Финляндии, Армении, где эксплуатируются сооруженные по российским (советским) проектам станции). На ядерном топливе, произведенном корпорацией, сегодня работают АЭС Германии, Швейцарии, Швеции и Нидерландов. На предприятиях корпорации производится топливо для атомных станций Китая, Индии и Ирана. В общей сложности ОАО «ТВЭЛ» обеспечивает ядерным топливом атомные станции 17 стран мира. Для реакторов ВВЭР ведутся работы по увеличению ураноемкости активных зон, что позволит внедрять более эффективные топливные циклы на АЭС. Для этих целей разрабатываются тепловыделяющие сборки с увеличенной длиной активной части, уменьшенным количеством циркония, увеличенной по диаметру топливной таблеткой. Ведутся опытно-конструкторские работы по созданию ТВС третьего поколения для реакторов ВВЭР-440, которые будут обладать улучшенными характеристиками вследствие оптимизации водо-уранового отношения в ТВС (рис. 1.45).



Рис. 1.45.Топливные стержни для ядерного реактора. Фото с сайта tvel.ru

Выполняются проработки топливных циклов ВВЭР-1000 с частичной загрузкой МОКС-топливом из оружейного плутония, работы по соответствующей адаптации и верификации твэльных кодов, которые в

дальнейшем позволят приступить к разработке конструкции МОКС-ТВС ВВЭР-1000. Длительность топливной кампании топлива типа ТВСА с рядом улучшенных характеристик будет доведена до 320 эффективных суток (значение этого параметра у топлива аналогичного типа для АЭС «Козлодуй» и атомных станций Украины – 295 эфф. сут.). Будет обеспечено более высокое выгорание топлива в ТВС (среднее – 55 МВт·сут/кгU, максимальное – до 60 МВт·сут/кгU). Конструкция активной зоны сделает возможным более гибкий график перегрузок топлива (их периодичность может варьироваться от 12 до 20 месяцев с учетом плановых остановов на перегрузку) и возможность маневрирования мощностью с учетом требований энергосистемы.

Описание продукции «ТВЭЛ», кратко приведенное выше, важно потому, что Украинский государственный концерн «Ядерное топливо» и российский «ТВЭЛ» подписали соглашение о строительстве на Украине завода по производству ядерного топлива. Украинская сторона получит необходимые технологии к 2020 году. Предприятие должно быть построено к 2013 году. Оно будет производить топливо для водо-водяных реакторов (ВВЭР). К своему открытию мощности завода должны позволять выпускать топливные стержни и тепловыделяющие сборки (ТВС) в эквиваленте 200 тонн урана в год.

К 2017 году предприятие должно начать производство топливных таблеток в объеме 400 тонн урана в год, а к 2020 нарастить производство топливных стержней и ТВС до проектного уровня. Контролировать предприятие будет украинское государство, которому будет принадлежать пакет в 50 процентов плюс одна акция. При этом ТВЭЛ обеспечит поставки на завод недостающие компоненты и комплектующие, а также обеспечит услуги по обогащению урана.

Литература

1. Феоктистов Л. П. Безопасность – ключевой момент возрождения ядерной энергетики / Л. П. Феоктистов // УФН. – 1993. – Т. 163, № 8. – С. 89–102.
2. Marcus G. H. New Designs for the Nuclear Renaissance / G. H. Marcus, A. E. Levin // Physics Today. – April 2002. – P. 54.
3. Исаев А. Н. Перспективы развития ядерной энергетики – реакторы средней и малой мощности / А. Н. Исаев // Атомная техника за рубежом. – 2007. – №2. – С. 3–9.
4. Енергетична стратегія України. IV. Стратегія розвитку ядерної енергетики. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: www.atom.gov.ua/ua/chapter4. 2006.
5. Суглобов Д. Н. Торий – урановый топливный цикл для тепло- и электроэнергетики / Д. Н. Суглобов, Р. М. Яковлев, Б. Ф. Мясоєдов // Радиохимия. – 2007. – Т. 49, № 5. – С. 385–392.
6. Путилов А. В. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли / А. В. Путилов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 9. – С. 6–11.
7. Азаренков Н. А. Наноструктурные материалы в ядерной энергетике / Н. А. Азаренков, В. Н. Воеводин, В. Г. Кириченко, Г. П. Ковтун // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. – №. 887. – Серія - фізична "Ядра, частинки, поля". – Випуск 1/45/. – 2010. – С. 4–24.
8. Исследовательские реакторы и материаловедческий комплекс ОАО ГНЦ НИИАР для реализации инновационных проектов атомной энергетики России и Украины / В. Д. Рисованный, М. Н. Святкин, А. В. Бычков // Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого межгосударственного сотрудничества: материалы совместного совещания-семинара РАН и НАНУ, 21—23 октября 2008 г., ЛОК «Колонтаево» (г. Электросталь). – М.: Наука, 2009. – С. 311–323.

9. Конференция по "Электронной микроскопии и многомасштабному моделированию материалов" (EMMM2007), 3–7 сентября, 2007, Москва. Институт кристаллографии РАН, Москва, 2007. – 423 с.
10. Воеводин В. Н. Эволюция структурного состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов / В. Н. Воеводин, И. М. Неклюдов – Киев: Наукова думка, 2006. – 376 с.
11. The formation of the multiscale structures on the crystal surfaces and conversion of crystals under phase transformations / V. G. Kirichenko, V. M. Kuklin // Конференция по "Электронной микроскопии и многомасштабному моделированию материалов" (EMMM2007), Москва, 2007. – с.208.
12. Ластман Б. Металлургия циркония / Б. Ластман, Ф. Керц. – ИИЛ, 1959.
13. Миллер Г. Д. Цирконий / Миллер Г. Д. – ИИЛ, 1959.
14. Займовский А. С. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов / Займовский А. С., Калашников В. В., Головнин И. С. – М.: Госатомиздат, 1962. – 370 с.
15. Douglass D. L. The physical metallurgy of zirconium / Douglass D. L.– Atom. Energy Rev., 1963.
16. Douglass D. L. The metallurgy of zirconium / Douglass D. L.– Atomic Energy Review. IAEA, 1971.
17. Займовский А. С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Т. – М.: Энергия, 1981 – 231 с.
18. Krishnan K. Zirconium alloys in nuclear technology / K. Krishnan, M. K. Asundi // Alloy Des. Bangalore. – 1981. – P. 139–154.
19. Frost B. R. T. Nuclear Fuel Elements / Frost B. R. T. – Pergamon Press, 1982 – 275 p.
20. 15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM International, PA 19428-2959, June 24-28, 2007 Sunriver. Oregon. – 553 p.
21. Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого межгосударственного сотрудничества: материалы совместного совещания-

- семинара РАН и НАНУ, 21-23 октября 2008 г., ЛОК «Колонтаево» (г. Электросталь). — М.: Наука, 2009. — 357 с.
22. Чекин В. В. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах / Чекин В. В., Кириченко В. Г., Резниченко Э. А. — Харьков : Вища школа, 1986. — 136 с.
23. Кириченко В. Г. Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. — № 823. — Серія - фізична "Ядра, частинки, поля". — Вип. 3/39/. — 2008. — С. 25–45.
24. Кириченко В. Г. Ядерно-физическое металловедение сталей / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. — №.845. — Серія - фізична "Ядра, частинки, поля". — Вип. 1/41/. — 2009 — С. 39–61.
25. Дуглас Д. Металловедение циркония / Дуглас Д. — М.: Атомиздат, 1975. — 360 с.
26. Akebi M. Technical aspects at early days of nuclear development-birth of zirconium alloys and channel type reactors / Akebi M. — Nuclear Safety Research Association. Kharkov, Nov. 2003. — 16 p.
27. Григорович В. К. Металлическая связь и структура металлов / Григорович В. К. — М.: Наука, 1988, — 296 с.
28. Келли А. Кристаллография и дефекты в кристаллах / А. Келли, Г. Гровс. — М.: Мир, 1974. — 496 с.
29. Ажажа В. М. Параметры решетки циркония, очищенного зонной плавкой / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, А. Л. Самсоник и др. // ВАНТ. Сер. физ. и техн.вакуума. — 1973. — В. 1. — С. 86—89.
30. Влияние термомеханической обработки и облучения на структуру и фазовый состав сплавов на основе циркония. 3-й Корд. Семинар по деф. упр. мет. сплавов / В. Г. Кириченко, И. А. Петельгузов, Г. А. Сиренко и др. — Барнаул, 1981. — 71 с.

31. Кириченко В. Г. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах / В. Г. Кириченко, В. В. Чекин, Э. А. Резниченко // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. 1982. – Вып. 3 (22). – С. 3–12.
32. Glen J. W. The Effect of phase transformations on the orientation of zirconium crystals / J. W. Glen, S. F. Pugh // Acta Met. – 1954. – v.2, May – P. 520–529.
33. Lin Xiao. Dislocation structures in zirconium and zircaloy-4 fatigued at different temperatures / Lin Xiao, Haicheng Gu // Metallurg. Mater. Trans. – 1997. – vol. 28A, № 4. – P. 1021–1033.
34. Tenckhoff E. Review of deformation mechanisms, texture, and mechanical anisotropy in zirconium and zirconium base alloys. Proceedings of Fourteenth International Symposium: Zirconium in Nuclear Industry. / Tenckhoff E. – West Conshohocken: ASTM STP1467, 2006. – P. 25–50.
35. Murty K. L. Texture development and anisotropic deformation of zircalloys / K. L. Murty // Progress in Nuclear Energy. – 2006. – vol. 48, № 4. – P. 325–359.
36. Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике: труды конференции (14-19 июня 1999 г., г. Алушта, Крым). – ВАНТ. – 1999. – 137 с.
37. Fisher E. S. Single crystal elastic moduli and hcp→bcc transformation in Ti, Zr and Hf / E. S. Fisher, C. J. Renken // Physical Review A. – 1964. – vol. 135, № 2A. – P. A482–A494.
38. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Т.1. Термодинамическая и общая кинетическая теория / Кристиан Дж. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
39. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Т.2. / Вайнштейн Б. К., Фрадкин В. М., Инденбом В. Л. – М.: Наука, 1979. – 488 с.
40. VASP the GUIDE [Электронный ресурс] / Georg Kresse and Jürgen Furthmüller // Institut für Materialphysik, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria. Vienna, August 24, 2005. – Режим доступа: <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>

41. Формирование распределенных дефектов на поверхности кристаллов / [Бабаскин А. А., Каменский Ю. В., Кириченко В. Г. и др.] // The Journal of Kharkiv National University. "Nuclei, Particles, Fields". – 2000. – № 496, Iss. 4. – P. 61–68.
42. Формирование мультимасштабных структур на поверхности графита. VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии». РСНЭ – НБИК 2009 / В. Г. Кириченко, Е. С. Мельникова. – Москва: ИК РАН – РНЦ КИ, 2009. – С. 194.
43. www.nanometer.ru/2007/10/29/fullerene_5029.html.
44. Novoselov K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov – Science 306, 666, 2004 – DOI:10.1126/science.1102896.
45. Кириченко В. Г. Особенности трансформации структуры кристаллов при фазовых превращениях / В. Г. Кириченко, В. М. Куклин // The Journal of Kharkiv National University. "Nuclei, Particles, Fields". – 2001. – № 510, Iss. 1(13). – P. 73–75.
46. Numerical simulation in 2-d martensitic phase transition and microstructure. Final Report of AMSC 663/664 / W. Zhong. – 2004. – 44 p.
47. Хейс Е. Е. Об аллотропическом превращении циркония / Е. Е. Хейс, А. Р. Кауфман // Цирконий. Сборник переводов статей из иностранной периодической литературы. Часть 2. / Под редакцией Алексеева В. А. — М.: Иностранная литература, 1955. – С. 14–23.
48. Козлов Е. А. Термодинамическое полное уравнение состояния твердых фаз и фазовые превращения циркония в волнах напряжений / Козлов Е. А., Елькин В. М., Бычков И. В. // Физика металлов и металловедение. – 1996. – т. 82, № 4. – С. 22–30.
49. Botstein O. The $\alpha \rightarrow \omega$ polymorphous phase transformation in pure Zr at atmospheric pressure / Botstein O., Rabinkin A., Talianker M. // Scripta Metallurgica. – 1981. – v. 15, № 2. – С. 151–155.

50. Griffiths M. Microstructure evolution in h.c.p. metals during irradiation / Griffiths M. // *Philosophical Magazine A*. – 1991. – v. 63, № 5. – P. 835–847.
51. Колачев Б. А. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов / Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. – М.: Металлургия, 1972. – С.374–396).
52. Захарова М. И. Структурные изменения при $\beta \rightarrow \omega$ превращении / М. И. Захарова, Н. А. Хатанова // Сб. Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов / Под ред. Иванова О. С., Сафроновой Р. М. – М: Наука, 1976. – С.54–61.
53. Burgers W. G. On the process of transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium / Burgers W. G. // *Physica*. – 1934. – v. 1, # 7. – P. 561–584.
54. Gaunt P. The crystallography of the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in zirconium and two titanium-molibdenium alloys / P. Gaunt, J. W. Christian // *Acta Met.* – 1959. – v. 7, № 8. – P. 534–543.
55. Hanson C.G. The β -phase transformation of some zirconium-thorium alloys / Hanson C. G., Rivlin V. G., Hatt B. A. // *J. Nucl. Mater.* – 1964. – v. 12, № 1, P. 83–93.
56. Braichtte G. Elaboration de monocristaux de zirconium α et etude de leur perfection crystalline / Braichtte G., Couterne J. C., Cizeron G. // *J. Nucl. Mater.* – 1974. – v. 54, # 2. – P. 175–189.
57. Цвиккер У. Титан и его сплавы (перевод с нем.) / У. Цвиккер – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
58. Clark R. J. H. The chemistry of titanium, zirconium and hafnium / Clark R. J. H., Bradley D. C., Thornton P. – Oxf.- [a. o.], 1975. – 434 с.
59. Металлургия циркония и гафния / Под ред. Л.Г. Нехамкина. – М., 1979. – 324 с.

60. Delvecchio G. A. The influence of aluminum on the stability of quenched β -Zr-Mo / Delvecchio G. A., Northwood D. O., Rezek J. // J. Nucl. Mater. – 1970. – v. 35, # 1. – P. 67–72.
61. Gupta K.P. The Nb-Ni-Zr System (Niobium-Nickel-Zirconium) / K. P. Gupta // Journal of Phase Equilibria. – 2000. – V. 21, # 5. – P. 485–493.
62. IAEA-TECDOC-996, Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants, Vienna: IAEA, 1998, / [B. Cox, V. G. Kritsky, C. Lemaignan, V. Polley, I. G. Ritchie, H. Ruhmann, V. N. Shishov, Yu. K. Bibilashvili, A. V. Nikulina Eds]. – 313 p.
63. Basic properties of zirconium alloys with respect to mechanical and corrosion behavior. Mater. Nucl. React. Core Appl.:Proc. Int. Conf., Bristol. 27 –29 Oct., 1987 / G. Maussner, E. Ortlieb, H.-G. Weidinger – London, 1987. – Vol. 1 – C. 49–55.
64. Griffiths M. Displacement energies for Zr measured in a HVEM / M. Griffiths // Journal of Nuclear Materials. – 1989. – vol. 165, № 3. – P. 315–317.
65. A molecular dynamics study of high-energy displacement cascades in α -zirconium / [Wooding S. J., Howe L. M., Gao F. e.a.] // Journal of Nucl. Mater. – 1998. – vol. 254, № 2-3. – P.191–204.
66. HVEM study of the effects of alloying elements and impurities on radiation damage in Zr-alloys / [Griffiths M., Gibbon D., Regnard C., Lemaignan C.] // Journal of Nucl. Mater. – 1993. – vol. 205. – P. 273–283.
67. Christien F. Effect of self-interstitial diffusion anisotropy in electron-irradiated zirconium / F. Christien, A. Barbu // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – vol. 346, № 2-3. – P. 272–281.
68. Woo C. H. Defect accumulation behaviour in hcp metals and alloys / [C. H. Woo] // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – vol. 276, № 1-3. – P. 90– 103.
69. Willaime F. Ab initio study of self-interstitials in hcp-Zr / F. Willaime // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – vol. 323, № 2-3. – P. 205–212.
70. Ferrando W. A. Adv. materials and manufacturing processes / W. A. Ferrando. – 1988. – v. 3, № 2. – P. 195–230.

71. Зотова З. А. Современное состояние технологии переработки цирконовых концентратов за рубежом / З. А. Зотова. – М., 1976.

72. commerce@tvel.ru.